

文章编号: 1000-0550(2010)04-0832-17

四川赤普铅、锌矿床生物标志化合物特征研究^①

张长青¹ 余金杰¹ 毛景文¹ 于航² 李厚民¹

(1. 中国地质科学院 矿产资源研究所 北京 100037; 2. 青海油田公司采油一厂开发地质研究所 甘肃敦煌 736202)

摘要 赤普铅、锌矿床的矿体中发育大量沥青,铅、锌矿化形成与沥青密切相关。应用族组分分离和定量及饱和烃色—质分析方法对铅、锌矿中的沥青族组分和生物标志物进行了研究,并对其地质意义进行了探讨。通过研究取得如下认识:(1) 铅、锌矿床内有机质主要来自碳酸盐岩,其次来自页岩,没有陆源有机质的加入;这种混合来源特征受到不同来源成矿流体作用的影响。(2) 矿区内有机质反映了热液流体经历了还原、高盐度的物理化学过程。(3) 矿区内有机质成熟度高,主要为炭质沥青,反映有机质的演化程度较高;矿体内有机质与围岩内有机质成熟度类似,反映它们经历了类似的地质作用过程。(4) 有机质还原碳酸盐岩中的硫酸盐岩,产生还原硫,为铅、锌等硫化物的沉淀创造条件。(5) 成矿流体中烃类含量比较高,推断已经演化到高成熟阶段的有机质可能以古油气藏的形式参与了成矿作用;有机质在与含矿流体混合过程中扮演着还原剂的角色。

关键词 生物标志物 还原剂 铅、锌 有机质演化 赤普

第一作者简介 张长青 男 1975年出生 博士 岩石、矿物、矿床学 E-mail: zcchangqing@163.com

中图分类号 P593 P611 **文献标识码** A

0 前言

有机质的类型、特征及元素含量分析等研究已经表明,川滇黔交界地区密西西比型(简称“MVT”)铅、锌矿床中沥青及流体包裹体内的有机质具较高的演化程度,有机质已演化到碳沥青和干气的演化阶段^[1]。那么,这些有机质是来自海相还是陆相生物?这些沥青经历过怎样的演化条件?与矿石共生的沥青是直接来自生物的成油前沥青还是经历了成油阶段的成油后沥青?本文采用有机质组分特征和生物标志化合物等研究对这些问题进行分析。

生物标志化合物也称生物标志物、指纹化合物、指纹化石或分子化石^[2],是指沉积有机质、原油、油页岩、煤中那些来源于活的生物体,在有机质演化过程中具有一定稳定性,没有或较少发生变化,基本保存了原始生化组分的碳骨架,记载了原始生物母质的特殊分子结构信息的有机化合物,它由碳、氢和其它元素组成。对于生物标志化合物的研究可以辨别沉积物、土壤等的源区和沉积时的主要环境以及沉积成岩过程中的埋藏和热演化过程^[3]。生物标志化合物以往多被用于油气和煤炭方面的研究^[4-10],近年来,国内外有许多学者将生物标志化合物应用于金属矿

床的研究^[11-23]。笔者对赤普矿区内的沥青进行了氯仿沥青“A”提取,并对氯仿沥青“A”进行了族组成分析及定量,并重点对其饱和烃进行了色谱—质谱分析,研究其生物标志化合物特征及其地质意义。

1 矿床地质特征

赤普铅、锌矿床位于四川省甘洛县,是扬子准地台南缘康滇地轴东缘铅、锌成矿区内的重要矿床之一。矿区处于小江深大断裂东支的甘洛河断裂活动带上马拉哈倒转背斜的东翼(图1)。区内出露的地层有上震旦统灯影组白云岩,下寒武统筇竹寺组白云质含磷粉砂岩、细砂岩等,沧浪铺组泥质砂岩、泥质灰岩,龙王庙组白云质灰岩,中—上寒武统白云岩、白云质粉砂岩,奥陶系白云岩、杂砂岩和志留系粉砂岩夹灰岩等。矿体产于上震旦统灯影组白云岩中。

矿区内构造简单,主要构造线方向以北北西—南南东向为主,主体构造为马拉哈倒转背斜、马拉哈断裂以及受主体构造的应力影响而产生的一些次级褶皱和断裂;在矿体内有不少断层存在,但断距一般不超过2 m。灯影组和寒武系两者之间呈不整合接触,两者之间的层间构造发育,为成矿提供了有利的空间;在层间构造中,常充填有闪锌矿和方铅矿矿脉,层

^①中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K0904)、国家自然科学基金项目(批准号:40902029)和公益性行业科研专项(编号:200911007)的联合资助。

收稿日期:2009-01-09; 收修稿日期:2009-08-31

间构造和垂直岩层的小断裂发生交切的地段,往往发育高品位的富矿体,一般沿走向伸展十至数十米^[24]。褶皱形态复杂,一般发生倒转,轴部受断层破坏强烈者,有利于成矿流体的运移和富集,成矿也最好。



图1 四川甘洛赤普铅、锌矿区地质简图和剖面图

(据柳贺昌和林文达^[25])

1. 第四系残积物; 2. 志留系砂岩; 3. 奥陶系灰岩、砂岩; 4. 寒武系砂岩、白云岩; 5. 震旦系灯影组白云岩; 6. 马拉哈大断裂及破碎带;
7. 实测(推测)断层; 8. 矿体露头及编号

Fig. 1 The geology of Chipu deposits (from Liu and Lin^[25])

赤普铅、锌矿床由若干个矿体组成,矿区已经探明的矿体形态大多呈似层状、层状、顺层透镜状产于上震旦统灯影组白云岩上段(Zbdn³)地层的层间破碎带中;矿体的产状与顶底板围岩产状基本一致,矿体倾向60°~140°,倾角10°~50°。矿体组合样品分析Pb为9.7%,Zn3.8%。矿石矿物成分简单,原生硫化物以方铅矿、闪锌矿、黄铁矿为主;脉石矿物主要为白云石、石英和少量方解石,偶见重晶石、萤石等。围岩蚀变主要有硅化、白云岩化、沥青化等,与矿化关系密切。

2 采样位置

本次研究样品采自赤普1和2号矿段的矿体和围岩,样品均为含沥青矿石或岩石样品,样号为C-10、C-12、C-24、C-28、C-31、C-36、C-38、C-27和C-20、C-21、C-23样品采自赤普2号矿段,C-36、C-38和C-43采自赤普1号矿段。其中C-27和C-43采自围岩地层,为与围岩和脉石矿物共生的炭质沥青,其余样品均采自富矿体内部,为与铅、锌矿石共生的炭质沥青。本次主要介绍沥青质的生物标志化合物特征及其形成环境。

3 分析流程和仪器条件

生物标志化合物的研究首先将含有机质样品粉碎至200目,进行氯仿沥青“A”抽提、族组分分离及定量,然后对其族组分进行GS-MS色-质分析。本次测试工作在中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心完成。分析流程和仪器条件如下:

(1) 氯仿沥青“A”抽提:采用脂肪抽提器法,主要借助氯仿对岩石中沥青物质的溶解性,用脂肪抽提器进行抽提,以质量法求出沥青的含量。抽提的最大允许双差D值<0.02%。

(2) 族组分分离:抽提出的氯仿沥青“A”采用族组分柱层析法分离。沥青质用正己烷或石油醚沉淀,其可溶物通过硅胶氧化铝层析柱,采用不同极性的溶剂,依次将其中的饱和烃、芳烃和非烃馏分分别淋洗出,驱赶溶剂,称量,求得试剂中各组分的含量。分离的最大允许双差D值<5%。

(3) 族组分定量:采用族组分棒薄层火焰离子化分析方法(TLC-FTD)。分离出的样品用氯仿溶解,点在烧结的硅胶层析棒上,选择不同极性的溶剂,依次将样品中的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质分离,经棒薄层火焰离子化分析仪(IATROSCAN MK-5)检测,以峰面积归一化法计算出每个族组分的质量分数。最大允许双差D值<8%。

(4) 色-质分析:本次进行的是饱和烃色谱-质谱分析。分析仪器为FISONS MD800 GS-MS色-质分析仪,其中GS为Carlo-Erba 8000气相色谱仪;仪器参数为:柱前压20PSI,进样口温度300℃,分馏比30:1,升温速率70~220℃为4℃/min,220~320℃为2℃/min;质谱条件为:传输线300℃,离子源为EI源,源温度为200℃,离子能量为70 eV,扫描方式为

多离子检测(MID),每2秒1次。

4 有机质反射率和元素组成分析

矿区内的矿石和围岩中通常发育有沥青,含量变化不大,一般1%~5%,最高可达10%左右,存在三种产状:呈粒状产于白云岩粒间孔隙中;呈粒状与细粒闪锌矿共生;呈粒状或细脉状产于金属矿物与脉石间孔隙内。沥青主要发育于矿体顶部围岩内的白云岩颗粒孔隙间,颜色为黑色,粒径小于2 mm,多呈乳滴状,致密,性脆,比重小,不燃不熔化,无臭无味,具有玻璃光泽,断面不平整,呈贝壳状,在氯仿中溶解度小。所采样品均采自赤普铅、锌矿区,已测的镜煤反射率 $R_b^0 = 2.13 \sim 3.76$ (表1),镜质组反射率 $R_o = 1.77\% \sim 2.86\%$,计算最大埋藏温度 $T_{max} = 227 \sim 288^\circ\text{C}$,其中,镜质组反射率根据刘德汉和史继扬^[26-27]的公式 $R_o = 0.668 \times R_b^0 + 0.346$ 或者据丰国秀和陈盛吉^[28]的沥青高演化阶段公式 $R_o = 0.3195 + 0.6790 \times R_b^0$ 计算,最大埋藏温度 T_{max} 根据Barker和Pawlewicz^[29]的公式 $\ln R_o = 0.078 \times T_{max} - 1.2$ 计算。

由于沥青细小且含量较低,难以取得较纯样品进行其他有机分析,故采取全岩样品进行其他有机分析,结果见表2。测得沥青样品除C-38号样品由于有机质总烃(TOC)含量较低所测结果可能存在偏差外,其余样品总烃(TOC)含量在66.2%~93.4%之间, $H/C = 0.10 \sim 0.20$, $O/C = 0.02 \sim 0.06$ 。

5 氯仿沥青“A”及其族组分

赤普铅、锌矿区氯仿沥青“A”及其族组分含量见表3。由于铅、锌矿石和围岩中沥青含量较低,一般大于小于5%,高者可达10%,并且这种沥青在氯仿中的溶解度很低,含沥青的铅、锌矿石和围岩白云岩氯仿沥青“A”的含量为0.0048%~0.0123%,平均0.0071%。各族组分含量变化均不大,含沥青的铅、锌矿石中饱和烃含量39.26~54.84%,平均46.44%,芳烃含量较低为3.17~8.09%,平均5.65%,非烃含量较高为34.96~51.28%,平均41.55%,沥青质含量4.13~10.26%,平均6.36%,总烃(饱和烃+芳烃)含量42.71~60.19%,平均58.46%。

表1 赤普铅、锌矿中有机质反射率及最大埋藏温度计算

Table 1 The reflectivity and the maximum burial depth of the organic matter in Chipu Pb-Zn deposit

样号	沥青反射率			换算成镜质组反射率(R_o / %)		$T_{max} / ^\circ\text{C}$
	R_b^0 / %	测点数 n	均方差 σ_{n-1}	公式 ¹	公式 ²	
C-27	3.76	36	0.807	2.86	2.87	288
C-31	3.46	27	1.024	2.65	2.67	279
C-23	2.13	31	0.558	1.77	1.77	227
C-20	2.62	37	1.059	2.10	2.10	249
C-21	2.67	34	1.067	2.13	2.13	251

测试单位:中国地质大学(北京)材料科学与工程学院实验室孙庆云,仪器型号:LEITMPV-3,放大倍数:800倍,室温:28度;公式¹为:刘德汉和史继扬^[26-27]的公式 $R_o = 0.668 \times R_b^0 + 0.346$;公式²为:丰国秀和陈盛吉^[28]公式 $R_o = 0.3195 + 0.6790 \times R_b^0$

表2 赤普铅、锌矿沥青N,C,H,O元素含量

Table 2 The content of N, C, H, O element in bitumen of Chipu Pb-Zn deposit

样品号	沥青产状	共生矿物	N / %	C / %	H / %	O / %	H / C	O / C	Σ / %
C-10		脉状闪锌矿、白云石	0.54	61.33	1.04	3.25	0.20	0.04	66.16
C-12		浸染状闪锌矿	0.79	84.17	0.86	3.36	0.12	0.03	89.18
C-24		石英、方解石、闪锌矿	0.68	71.07	0.71	2.61	0.12	0.03	75.07
C-28	与矿石共生沥青	方铅矿、闪锌矿	0.67	80.87	0.74	2.71	0.11	0.03	84.99
C-31		方铅矿、闪锌矿	0.61	81.71	0.71	1.64	0.10	0.02	84.67
C-36		闪锌矿、石英、方解石	0.55	73.22	0.87	4.32	0.14	0.04	78.96
C-38		浸染状闪锌矿、方铅矿、白云石	0.44	21.75	1.33	22.92	0.73	0.79	46.44
C-27		石英、白云石	0.67	89.88	0.88	1.92	0.12	0.02	93.35
C-43	围岩中沥青	白云石	0.67	65.18	1.01	5.01	0.19	0.06	71.87

分析测试:中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心

表 3 赤普铅、锌矿床矿石及围岩氯仿沥青“A”、饱和烃、芳烃、非烃及沥青质含量分析(%)

Table 3 Compositions of chloroform bitumen “A” and its saturates, aromatics, resins and asphaltenes in Chipu ore and host rocks

样号	沥青产状	共生矿物	氯仿沥青	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	总量	总烃
			"A" /%	/%	/%	/%	/%	/%	/%
C-10		脉状闪锌矿、白云石	0.0063	39.31	5.29	51.28	4.12	100.00	44.60
C-12		浸染状闪锌矿	0.0084	51.68	7.19	35.01	6.12	100.00	58.87
C-24		石英、方解石、闪锌矿	0.0076	53.91	3.17	36.99	5.93	100.00	57.08
C-28	与矿石共生沥青	方铅矿、闪锌矿	0.0068	39.45	4.5	45.78	10.26	99.99	43.95
C-31		方铅矿、闪锌矿	0.0123	49.2	8.09	35.78	6.93	100.00	57.29
C-36		闪锌矿、石英、方解石	0.0048	46.93	7.2	39.85	6.02	100.00	54.13
C-38		浸染状闪锌矿、方铅矿、白云石	0.0068	43.36	6.65	43.24	6.75	100.00	50.01
C-27	围岩内沥青	石英、白云石	0.0058	54.84	5.35	34.96	4.85	100.00	60.19
C-43		白云石	0.0052	39.26	3.45	51.04	6.25	100.00	42.71
		平均	0.0071	46.44	5.65	41.55	6.36	100.00	52.09

分析测试由中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心完成

6 有机质生物标志化合物

在进行样品饱和烃的色谱质谱分析之前,首先进行了空白试剂的样品测试工作,测试结果显示各类烷烃均为出现峰值(如图 2),而样品饱和烃色质分析与空白试剂测试结果完全不同,具有明显的峰值,说明在样品测试过程中,虽然各个样品的氯仿沥青“A”的含量较低,测试仪器仍能准确的鉴定烃类物质的存在并对不同烃类加以区分。研究样品中氯仿沥青“A”饱和烃色谱—质谱分析图谱多,数据量大,不便在本文展示。仅将其生物标志化合物特征和代表性图谱介绍如下。

6.1 正构烷烃和类异戊二烯烃

正构烷烃的碳数主要分布在 $C_{16} \sim C_{29}$ 之间,峰形为单峰,均以 nC_{18} 为主峰(如图 3 所示)。OEP 多小于 1,有两个值略大于 1, Pr/nC_{17} 一般 0.64 ~ 1.11,

平均 0.93; Ph/nC_{18} 多在 0.99 ~ 1.82 之间,平均 1.33; Pr/Ph 为 0.33 ~ 0.57, 平均 0.43(表 4)。

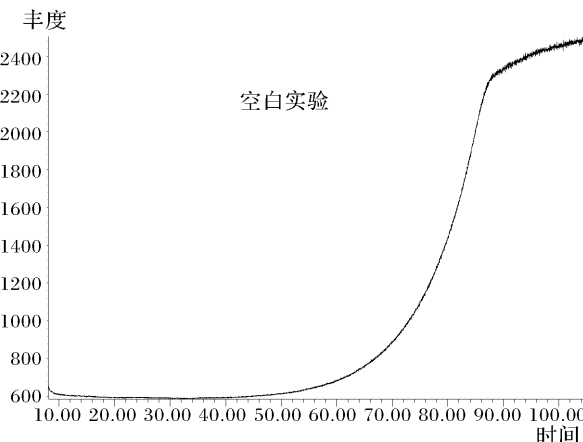


图 2 空白试剂实验的有机质质量色谱图
Fig. 2 The mass chromatogram of blank test

表 4 赤普铅、锌矿有机质正构烷烃参数表

Table 4 *n*-Alkanes and isoprenoid parameters of organic matters in Chipu Pb – Zn ore deposit

样号	峰形	正烷烃碳数分布	主峰碳数	OEP	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}	Pr/Ph	$(Pr + nC_{17}) / (Ph + nC_{18})$
C-10	单峰	17 – 29	nC_{18}	0.97	0.91	1.24	0.34	0.40
C-12	单峰	16 – 27	nC_{18}	0.86	1.00	1.31	0.57	0.64
C-24	单峰	16 – 28	nC_{18}	0.88	1.01	1.32	0.48	0.55
C-27	单峰	17 – 28	nC_{18}	1.04	0.95	1.64	0.51	0.65
C-28	单峰	16 – 27	nC_{19}	1.21	0.99	1.82	0.38	0.49
C-31	单峰	16 – 29	nC_{18}	0.89	0.64	1.03	0.50	0.65
C-36	单峰	17 – 29	nC_{18}	0.90	1.11	1.42	0.37	0.41
C-38	单峰	17 – 29	nC_{18}	0.89	0.92	1.23	0.39	0.45
C-43	单峰	17 – 29	nC_{18}	0.84	0.88	0.99	0.33	0.35

本表计算值均根据有机质色谱/质谱分析结果积分面积计算,有机主峰碳均为 nC_{18} 和 nC_{19} ,故奇偶优势比 OEP 值是取主峰碳前后 5 个相邻的正烷烃的质量分数,按公式 $OEP = (C_{17} + 6C_{19} + C_{21}) / (4C_{20} + 4C_{22})$ 计算得出。分析测试由中国石油天然气股份有限公司中国石油勘探开发研究院实验中心完成

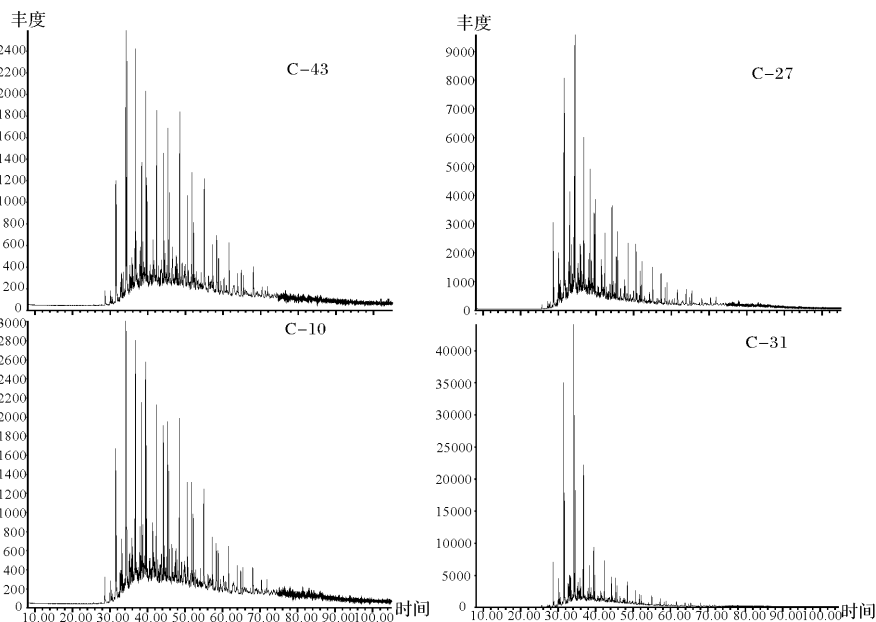


图3 赤普铅、锌矿区有机质正构烷烃质量色谱图 (m/z 85)

Fig. 3 Mass chromatogram of n -Alkanes of organic matter in Chipu Pb-Zn deposit (m/z , 85)

6.2 萜烷

矿床中有机质样品生物标志物萜烷含量变化较小,与铅、锌矿石共生的有机质和围岩中的有机质之间萜烷含量未见差异,大多数样品藿烷含量高,三环萜烷含量低,以 17α (H) 21β (H)-藿烷为主峰,少数样品三环萜烷 (C_{23} 和 C_{21}) 和藿烷含量均较高,出现双峰现象(图4)。测试结果如表5所示,三降藿烷的 $T_s/(T_s + T_m)$ 值的变化范围较小,样品的变化范围均在 0.46~0.50 之间;二升藿烷的 $22S/(22S + 22R)$ 的变化范围小,均在 0.54~0.56 之间; $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷值均在 0.13~0.14 之间。此外,所有样品中均未检测到三环萜烷 C_{30} 的存在,而检测出有伽马蜡烷的存在。

6.3 甾烷

矿区内有机质中甾烷主要由胆甾烷、谷甾烷、麦

角甾烷和孕甾烷等规则甾烷组成,重排甾烷含量相对较低(图5),其中部分样品 C_{29} 重排甾烷含量未检测出。甾烷中以 C_{27} - 5α 14α 17α 胆甾烷 20R 含量最高,部分样品孕甾烷含量也较高(图5)。在 m/z 217 色谱-质谱图上,采用峰面积法求得 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 重排甾烷/甾烷分别为 0.13~0.18、0.08~0.13 和 0.16~0.22(由于部分 C_{29} 重排甾烷为检出,未计算 C_{29} 重排甾烷/甾烷值);甾烷 C_{27} $\alpha\alpha\alpha$ (R) % 为 64.11~68.45%, C_{28} $\alpha\alpha\alpha$ (R) % 为 53.20~63.23%, C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (R) % 为 58.78~65.13%;甾烷 $C_{27}/C_{27}-C_{29}$ 为 32.69~40.44%, $C_{28}/C_{27}-C_{29}$ 为 26.67~31.36%, $C_{29}/C_{27}-C_{29}$ 为 32.07~37.14%; C_{29} -甾烷的 $20S/(20S + 20R)$ 一般为 0.35~0.44(表6); C_{29} 甾烷的 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 为 0.35~0.41; $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ R 为 0.33~0.40; $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ S 为 0.26~0.70(见表6续表)。

表5 赤普铅、锌矿床有机质萜烷统计

Table 5 Statistics table of terpane in the organic matter from Chipu deposit

样品项目	三降藿烷 $T_s/(T_s + T_m)$	二升藿烷 $22S/(22S + 22R)$	二升藿烷 $22S/22R$	$\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷	三环萜烷/ 17α (H)-藿烷
C-10	0.47	0.54	1.19	0.14	0.15
C-12	0.48	0.55	1.20	0.13	0.72
C-24	0.49	0.54	1.17	0.14	0.95
C-28	0.50	0.56	1.29	0.13	0.38
C-31	0.48	0.56	1.25	0.14	0.81
C-36	0.47	0.56	1.25	0.14	0.15
C-38	0.46	0.56	1.25	0.14	0.12
C-27	0.48	0.56	1.26	0.14	0.30
C-43	0.50	0.55	1.20	0.14	0.24

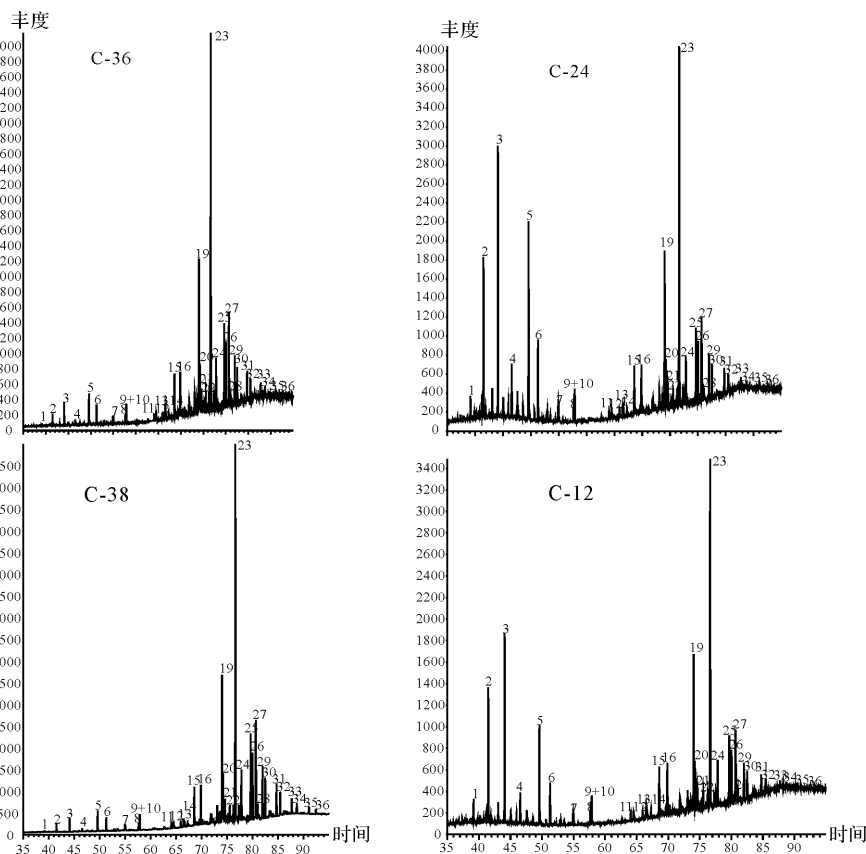


图 4 赤普铅、锌矿区有机质萜烷质量色谱图 (m/z 191) (1~14 为萜烷, 15~36 为藿烷)

1. 三环萜烷(C_{19}); 2. 三环萜烷(C_{20}); 3. 三环萜烷(C_{21}); 4. 三环萜烷(C_{22}); 5. 三环萜烷(C_{23}); 6. 三环萜烷(C_{24}); 7. 三环萜烷(C_{25}); 8. 四环萜烷(C_{24}); 9. 三环萜烷(C_{26}); 10. 三环萜烷(C_{26}); 11. 三环萜烷(C_{28}); 12. 三环萜烷(C_{28}); 13. 三环萜烷(C_{29}); 14. 三环萜烷(C_{29}); 15. $17\alpha(H)-22,29,30$ -三降藿烷(Ts); 16. $17\alpha(H)-22,29,30$ -三降藿烷(Tm); 17. 三环萜烷(C_{30}); 18. 三环萜烷(C_{30}); 19. $17\alpha(H)-21, \beta(H)-30$ -降藿烷; 20. $18\alpha(H)-30$ -降新藿烷(C_{29} Ts); 21. $17\alpha(H)$ -重排藿烷; 22. $17\alpha(H)-21\alpha(H)-30$ -降藿烷(降莫烷); 23. $17\alpha(H)-21\beta(H)$ -藿烷; 24. $17\beta(H)-21\alpha(H)$ -藿烷(莫烷); 25. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -升藿烷 22S; 26. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -升藿烷 22R; 27. 伽马蜡烷; 28. $17\beta\alpha(H)-21\alpha(H)-29$ -升藿烷 22R+22R; 29. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -二升藿烷 22S; 30. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -二升藿烷 22R; 31. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -三升藿烷 22S; 32. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -三升藿烷 22R; 33. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -四升藿烷 22S; 34. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -四升藿烷 22R; 35. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -五升藿烷 22S; 36. $17\alpha(H)-21\beta(H)-29$ -五升藿烷 22R

Fig. 4 Mass chromatogram of terpane in the organic matter from Chipu deposit (m/z , 191), 1~14 are terpane, 15~36 are hopane

表 6 赤普铅、锌矿有机质甾烷统计

Table 6 The sterane statistics table of organic matter from Chipu deposit (continued from Table 6)

样品项目	C_{27} 重排 /规则	C_{28} 重排 /规则	C_{29} 重排 /规则	$C_{27}\alpha\alpha$ (R) %	$C_{28}\alpha\alpha$ (R) %	$C_{29}\alpha\alpha$ (R) %	$C_{27}/$ $C_{27}-C_{29}$	C_{28} $/C_{27}-C_{29}$	C_{29} $/C_{27}-C_{29}$
C-10	0.13	0.09	0.17	66.33	53.71	63.43	37.12	28.98	33.91
C-12	0.18	0.12	/	65.79	63.23	63.54	40.44	27.49	32.07
C-24	0.16	0.11	/	66.01	61.29	60.60	37.32	26.91	35.77
C-28	0.16	0.10	/	64.11	53.60	58.78	38.50	28.94	32.56
C-31	0.18	0.13	/	68.41	56.40	65.13	39.24	26.67	34.09
C-36	0.14	0.09	0.18	66.08	59.01	64.63	35.65	29.71	34.64
C-38	0.13	0.12	0.16	68.45	53.20	63.26	32.94	29.91	37.14
C-27	0.15	0.08	/	67.56	53.81	62.75	32.69	31.36	35.95
C-43	0.13	0.10	0.22	67.39	58.08	64.13	39.40	27.87	32.73

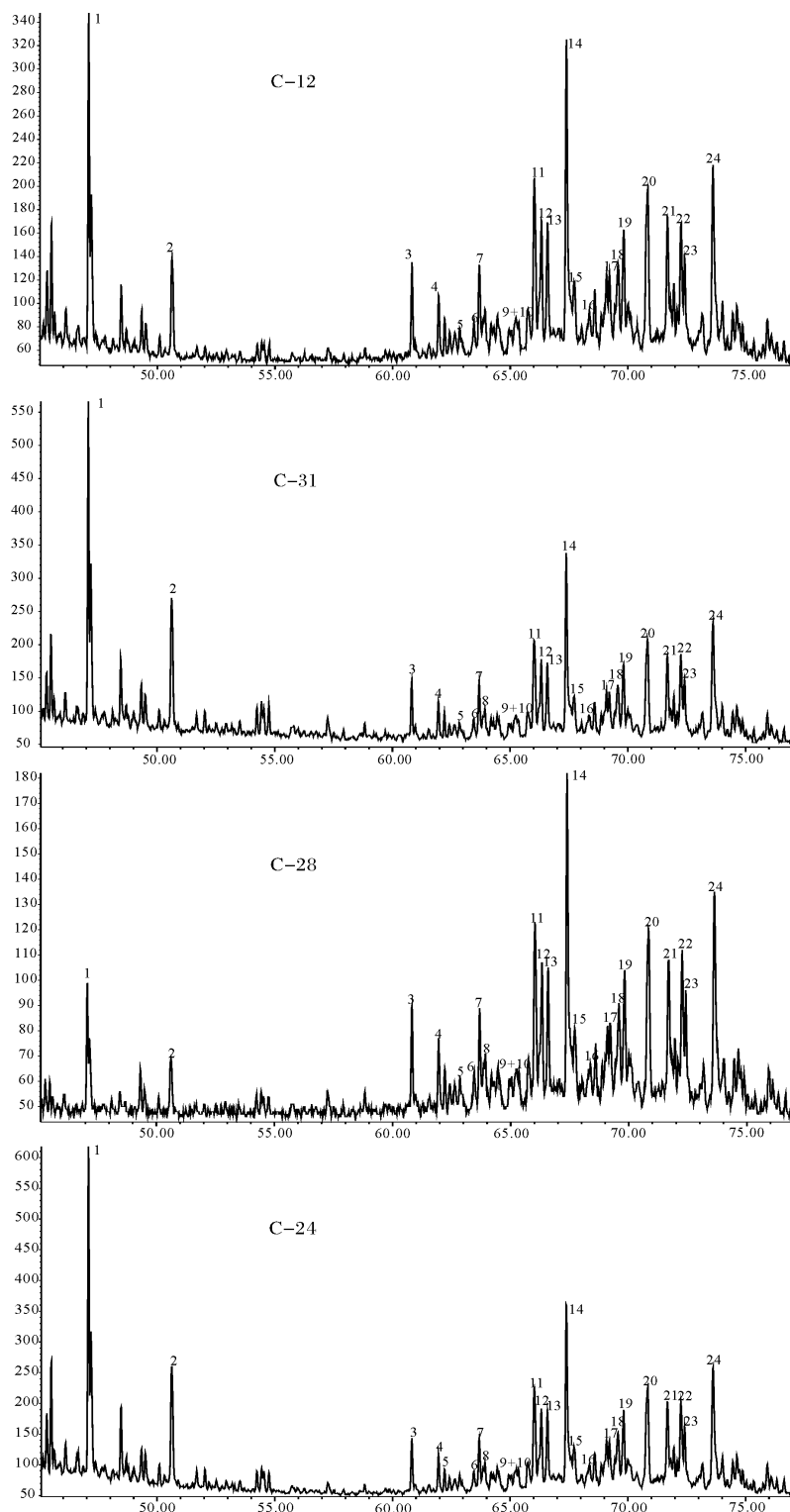


图5 赤普铅、锌矿区有机质甾烷质量色谱图(m/z 217) 图中3~10以及15、16为重排甾烷,11~14和17~24为规则甾烷
 1. 孕甾烷; 2. 升孕甾烷; 3. $13\beta, 17\alpha$ -重排胆甾烷 20S; 4. $13\beta, 17\alpha$ -重排胆甾烷 20R; 5. $13\alpha, 17\beta$ -重排胆甾烷 20S; 6. $13\alpha, 17\beta$ -重排胆甾烷 20R; 7. $13\beta, 17\alpha$ -重排麦角甾烷 20S(24S+24R); 9, 10. $13\beta, 17\alpha$ -重排麦角甾烷 20R(24S+24R); 11. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -胆甾烷 20S; 12. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -胆甾烷 20R; 13. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -胆甾烷 20S; 14. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -胆甾烷 20R; 15. $13\beta, 17\alpha$ -重排谷甾烷 20R; 16. $13\beta, 17\alpha$ -重排谷甾烷 20S; 17. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -麦角甾烷 20S; 18. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -麦角甾烷 20R; 19. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -麦角甾烷 20S; 20. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -麦角甾烷 20R; 21. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -谷甾烷 20S; 22. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -谷甾烷 20R; 23. $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ -谷甾烷 20S; 24. $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha$ -谷甾烷 20R

Fig. 5 Sterane mass chromatogram of organic matter from Chipu deposit (m/z 217),
 3~10 and 15, 16 are the rearranged steranes, 11~14 and 17~24 are steranes

表 6 赤普铅、锌矿有机质甾烷统计表(续表)

Table 6 The sterane statistics table of organic matter from Chipu deposit (continue from Table 4)

项目	$C_{29} 20S / (20S + 20R)$	$C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$	$C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha) R$	$C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha) S$	甾烷 C_{27} / C_{29}
C-10	0.37	0.37	0.35	0.48	1.09
C-12	0.39	0.36	0.36	0.62	1.26
C-24	0.39	0.39	0.38	0.29	1.04
C-28	0.44	0.35	0.37	0.70	0.91
C-31	0.35	0.35	0.35	0.67	1.18
C-36	0.37	0.37	0.35	0.44	1.15
C-38	0.36	0.37	0.35	0.26	1.03
C-27	0.40	0.41	0.40	0.69	0.89
C-43	0.37	0.36	0.33	0.70	1.20

6.4 二环倍半萜

矿区内有机质中二环倍半萜类中仅有 C-12 和 C-24 两个样品检测出 $8\beta(H)$ -升补身萜, 且其含量较低, 其他二环半萜均未能检出。

7 讨论

7.1 有机质成熟度

由有机质的镜质组反射率及其温度值可以看出, 该矿区有机质的演化程度较高。根据傅家谟等^[30]等提出的碳酸盐岩固体沥青的热演化阶段的划分方案及已有参数(主要根据 R_o 和 H/C) 判断, 它们大多是属于碳沥青-2 阶段的产物。由于样品不易挑纯, 造成分析结果中元素含量变化大, 但其测试结果仍可与张厚福等^[31]的沥青等有机质的元素组成对比。表 5 反映出与铅、锌矿石共生的沥青除样品 C-38 外, 其他含杂质较少, C、N、H、O 含量较高, 合计在 66.16% 以上, 最高可达 89.18%, 其中 C 含量 61.33% ~ 84.17%; O 含量 1.64% ~ 4.32%; H 含量 0.71% ~ 1.04%; N 含量 0.54% ~ 0.79%。产于沉积岩(白云岩)中的沥青与铅、锌矿石中的 C、N、H、O 含量相似, 四种元素含量合计一般 71.87% ~ 93.35%, 其中 C 含量 65.18% ~ 89.88%, O 含量 1.92% ~ 5.01%, H 含量 0.88% ~ 1.01%, N 含量 0.67%。样品 C-43 中氧元素含量高于矿石中氧的含量, 可能是因为围岩白云岩中氧元素混入造成的。

与铅、锌矿石共生的沥青 H/C 原子比小于 0.2, O/C 原子比绝大多数小于 0.04。在李厚民等^[22]的干酪根热演化图(图 6)上, 所有样品投点均集中分布于镜质体反射率大于 1 的后生—变生作用范围, 与上述沥青反射率结果一致, 表明热演化程度高, 已经不能仅根据沥青质有效地区分其来源。围岩碳酸盐岩中的沥青 H/C 和 O/C 原子比与铅、锌矿石中有机质

范围相似。说明铅、锌矿石中的有机质与围岩中的有机质经历了相似的演化过程。

从以上物理性质、反射率及 $H/C-O/C$ 原子比均表明铅、锌矿石中有机质成熟度高。与铅、锌矿石共生的沥青和产于沉积岩(白云岩)中的沥青反射率及温度无明显差异, 表明它们经历了类似的地质作用过程。

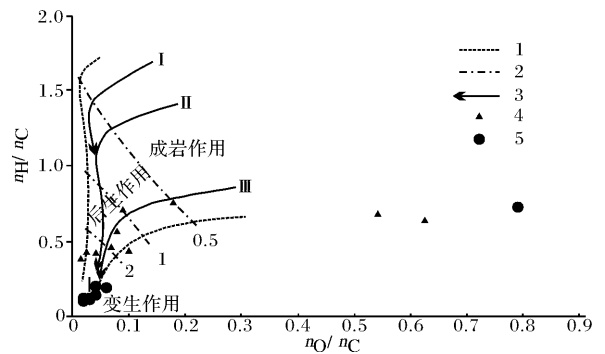


图 6 不同类型干酪根热演化图(据李厚民等^[22])

- 1. 干酪根范围的边界; 2. 镜质组反射率的近似等值线;
- 3. 主要干酪根类型的演化途径; 4. 沉积岩中有机质;
- 5. 赤普铅、锌矿中有机质

Fig. 6 Thermo-evaluation of different kinds of kerogen (After Li, et al., ^[22])

岩矿鉴定表明沥青及炭质中的无机杂质主要为方铅矿、闪锌矿以及白云石、石英。由于各种无机杂质中均不含 C、H、N 元素, 方铅矿和闪锌矿中亦不含氧元素, 而石英和白云石在加热的过程中也不会发生分解放出氧, 因此我们将表 2 中的 C、H、O、N 含量换算为 100% 并统计于表 7 中(表中没有包括含 O 元素含量较高的 C-38 样品, 它们的 O 元素含量可能包含了除石英外其它无机矿物如方解石、粘土矿物或者其他易分解矿物中的氧)。

从表 7 可以看出: (1) 与铅、锌矿石共生的沥青

表7 不同类型沥青元素含量特征对比表

Table 7 The comparison on the content of N, C, H, O about the different types of bitumen

名称	样品数	N/%	C/%	H/%	O/%	来源
与矿石共生沥青	6	0.70 ~ 0.91 (0.80)	92.70 ~ 96.50 (94.36)	0.84 ~ 1.57 (1.05)	1.94 ~ 5.47 (3.79)	本文
围岩中沥青	2	0.72 ~ 0.93 (0.82)	90.69 ~ 96.28 (93.49)	0.94 ~ 1.41 (1.17)	2.06 ~ 6.97 (4.51)	本文
炭质沥青		0.3 ~ 3.1	83 ~ 87	8 ~ 10	2 ~ 6.9	张厚福等 [31]
炭沥青			>95			张厚福等 [31]

比张厚福等^[31]总结的炭质沥青的C含量稍高,有些已经达到炭沥青的范围,H含量低,O、N含量接近,表明研究区内沥青比碳质沥青成熟度高,但达不到炭沥青程度,总体上仍属炭质沥青;(2)白云岩中的沥青和与铅、锌矿石共生的沥青相似,具有C含量高,O含量低,H、N与炭质沥青相接近的特点,这可能与成矿过程中强烈的热液活动有关。

有机质的成分、结构特征研究已经表明,有机质的成熟度较高^[1]。这里再应用生物标志化合物特征来进一步探讨有机质的成熟度问题。

研究有机质成熟度问题可以通过萜类和藿烷的绝对浓度、三环萜烷/17 α (H)-藿烷、重排甾烷/甾烷以及Ts/(Ts+Tm)等参数来进行探讨如下:

(1) 通过图4和图5中的m/z 191和m/z 217质量色谱图可以看出,二降藿烷和三降藿烷相对成熟有机质含量有所升高,特别是图5中甾烷20R绝对含量远大于20S的含量,表明有机质经历了较强异构化作用,从而导致该有机质成熟度增加。

(2) 升藿烷的22S/(22S+22R)为0.54~0.56(表5),其变化范围较小,表明已达到或超过主要的生油阶段,并且所有样品演化程度相近,说明围岩和铅、锌矿石中的有机质均达到了相似的热演化阶段,且成熟度较高。

(3) $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷比值通常在未成熟的有机质中约为0.8,在成熟生油岩中小于0.15^[2]。本次研究样品的 $\beta\alpha$ -莫烷/ $\alpha\beta$ -藿烷比值为0.13~0.14<0.15(表5),其值与成熟生油岩中的比值相接近,这可能与其沥青的高盐度有关^[2]。虽然该成熟度指标比较适合用于未成熟到早期生油阶段的有机质演化特征,但总的来说,这一比值仍支持有机质成熟度偏高的论断。

(4) 在后生作用阶段,C₂₇17 α (H)-三降藿烷(Tm)或17 α (H)-22,29,30-三降藿烷)稳定性比C₂₇18 α (H)-三降藿烷要差。本次研究样品的Ts/(Ts+Tm)比值范围为0.46~0.50,之所以Ts/(Ts+Tm)值偏低,仅落于未成熟油的演化阶段,可能与有机质的来

源有关,因为Ts/(Ts+Tm)值对粘土催化剂反应很敏感,例如来自碳酸盐岩生油的原油具有异常低的Ts/(Ts+Tm)比值^[2]。由于粘土矿物是川滇黔地区铅、锌矿床中普遍存在的矿物成分,其含矿围岩又是碳酸盐岩,因此可能影响了有机质Ts/(Ts+Tm)值的大小,导致其值偏低。这从另一方面可以推断赤普铅、锌矿床内的有机质可能来源于碳酸盐岩本身。

(5) 随着原油成熟度的增加,三环萜烷/17 α (H)-藿烷比值不断升高^[3],该比值的升高是因为在成熟度升高过程中,干酪根中产生的三环萜烷的比例比藿烷多,这一点可以通过实验来证实。本次测试所得结果为0.12~0.95,该值远大于具有高成熟度的阿曼原油中三环萜烷/17 α (H)-藿烷比值(0.03~0.20)^[3],故此可以判断赤普铅、锌矿床有机质成熟度较高。

(6) 随着成熟度的增加,C₂₉5 α (H),14 α (H),17 α (H)-甾烷(谷甾烷)的C₂₀的异构化作用使得20S/(20S+20R)从0升到0.5左右(0.52~0.55为平衡状态)。本次样品的20S/(20S+20R)一般为0.35~0.44,表明成熟度较高。

(7) 20S和20R C₂₉-规则甾烷(谷甾烷)C-14、C-17位上的异构化作用,使得 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)比值从非零值增加到0.7左右(0.67~0.71为平衡状态),在高成熟阶段 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)更为有效。本区的 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)在0.35~0.41之间, $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)R在0.33~0.40之间, $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)S则变化较大,在0.26~0.70之间(表6续表),其众值范围在0.36~0.54之间,最高值达到0.70,总体表明成熟度较高。

(8) 在二升藿烷C₃₂22S/22R-[甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉20S/(20S+20R)]图解上(图7)样品点落入低成熟区到成熟区的交界位置,影响其值偏低的原因可能是有机质来源于碳酸盐岩以及受含盐度较高的流体影响较大,但更靠近成熟区,表明有机质已达成熟。

(9) 在甾烷[$\alpha\alpha\alpha$ -C₂₉S/(S+R)]-[C₂₉(S+R) $\alpha\beta\beta$ /($\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$)]图解(表6图8)上,样品点落入低成熟区与成熟区分界线附近,也表明有机质具有较

高的成熟度。该成熟度与本区普遍发育的峨眉山玄武岩铜矿中的有机质相比较^[22],其成熟度略低于形成温度较高的玄武岩铜矿。

(10) 铅、锌矿区内有机质的氯仿沥青“A”含量低也表明有机质成熟度高。与区域上具有较低成熟度的上二叠统宣威组煤层中有机质氯仿沥青“A”含量(其最大值 1.823 2%^[22])相比,该铅、锌矿区中的有机质成熟度要高一些。

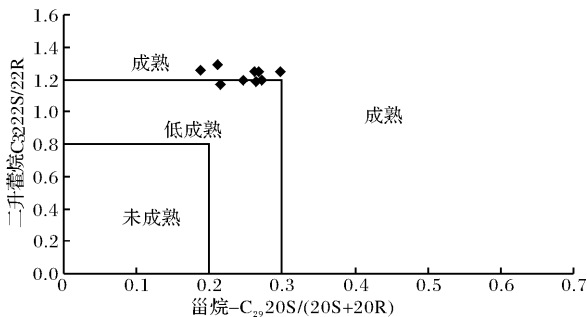


图 7 二升藿烷 $C_{32}S/R$ —[甾烷 $\alpha\alpha\alpha-C_{29}S/(S+R)$] 关系图解

Fig. 7 Correlation between $C_{32}S/R$ -hopane and $\alpha\alpha\alpha-C_{29}S/(S+R)$ -sterane

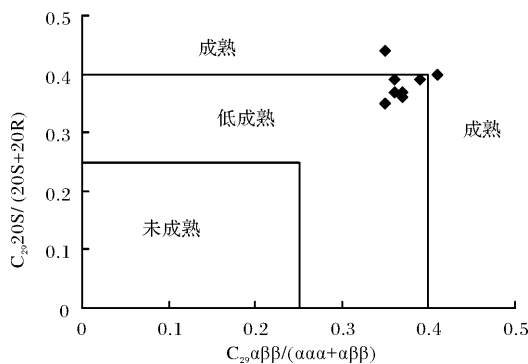


图 8 甾烷 [$\alpha\alpha\alpha-C_{29}S/(S+R)$]—[$C_{29}(S+R)$ $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$] 关系图解

Fig 8 Correlation between $\alpha\alpha\alpha-C_{29}S/(S+R)$ and $C_{29}(S+R) \alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$

此外,矿区内中沥青的反射率均大于 1%,大多集中在 2% 左右,最高为 2.87%^[1]。据 Barker 等^[29]的公式 $\ln R_0 = 0.0078T - 1.2$ 计算温度为 227 ~ 288℃。对照生油门(开始线)的镜质体反射率(R_0)约为 0.6%,油窗高峰 R_0 约为 0.9%,生油门结束时 R_0 约为 1.4%^[2],上述反射率及计算温度表明赤普铅、锌矿区有机质主要形成于油窗结束之后,为成油后沥青。

通过上述讨论可以看出,赤普铅、锌矿区内有机质成熟度较高,无论是与铅、锌矿石共生的沥青还是围岩碳酸盐岩中的沥青均为成油后沥青。两种沥青之间均无明显差异,表明它们经历了类似的温压地质条件。

7.2 有机质来源

7.2.1 有机质沉积环境

矿区内沥青有机质来自海相还是陆相? 有机质来自碳酸盐岩还是页岩? 生物标志化合物特征可用于探讨有机质的原始环境与源区特征。

(1) 一般认为陆源高等植物碳数分布广($C_{10} \sim C_{40}$,集中在 $C_{23} \sim C_{35}$),并以 C_{27} , C_{29} , C_{31} 高碳数为主, OEP 高约 10; 海相藻类生物则以中等分子量碳数分布为主,主峰为 $C_{16} \sim C_{18}$,不具明显奇偶优势(OEP 接近 1)。由表 4 可见,铅、锌矿石有机质的正构烷烃的碳数分布为 C_{16-29} ,峰形以单峰为主,以低碳数为主峰,多数以 nC_{18} 为主峰,少数以 nC_{19} 为主峰, OEP 也集中分布在 1 左右表明,其有机质具有一个主要的海相源区。围岩中的有机质与铅、锌矿石中的有机质具有相似的特征值,说明两者具同一海相源区特征。

(2) 有机质的姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)为 0.33 ~ 0.57,平均 0.43(表 4),与表 8 对比,同陆相高等植物比值的差异较大,可能主要来自海相。

(3) 有机质 Pr/nC_{17} 一般 0.64 ~ 1.11,平均 0.93(表 4),显示出区内有机质具有陆相来源特征,但是我们注意到 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值受到热成熟度的影响比较大。通常情况下,随着石油成熟度的增加 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值会增大,上述我们已经谈到,区内有机质成熟度较高,我们采用 $(Pr + nC_{17}) / (Ph + nC_{18})$,消除成熟度对其影响后,进行计算则得出结果为 0.35 ~ 0.65,平均值则在 0.5 左右,该参数则说明了区内有机质最终具有海相来源特征。

(4) 藿烷被认为主要来源于细菌和藻类,海相沉积物较非海相沉积物更富含甾类化合物。本次样品的藿烷和规则甾烷峰均很明显,尤其 $17\alpha(H)$ -藿烷的峰最为明显,主要指示来源于浮游或底栖藻类生物的海相有机质特征。

(5) 一般认为 C_{27} 甾烷为动物性甾烷,来源于水体中的浮游生物, C_{28} 甾烷则与真菌有关,高等植物则富含 C_{29} 甾烷。甾烷 $C_{27}/(C_{27}-C_{29})$ 为 32.69 ~ 40.44%, $C_{28}/(C_{27}-C_{29})$ 为 26.67 ~ 31.36%, $C_{29}/(C_{27}-C_{29})$ 为 32.07% ~ 37.14%(表 6),在 $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ 甾烷三角图上,投点除样品 C-38 落入海相页岩,但仍

表8 不同来源有机质生成的原油与赤普铅、锌矿区有机质来源特征对比

Table 8 Comparison of bio-geochemical features of Chipu ore with crude oil from different organic matter

特征	海相	陆相(高等植物)	湖相(藻)	赤普铅、锌矿区有机质
非生物标志化合物参数				
硫	高	低	低	8.6‰~13.2‰
C ₂₁ ~C ₃₅ 正构烷烃(高 C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁)	低	高	高	主峰以 C ₁₈ , C ₁₉ 为主, C ₂₁ ~C ₃₅ 低
生物标志化合物参数				
姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)	≤2	≥3	~1-3	0.33~0.57, 平均 0.43 < 2
Pr/nC ₁₇	低(<0.5)	高(>0.6)	/	一般 0.64~1.11, 平均 0.93 > 0.6, 但受成熟度影响
C ₂₇ ~C ₂₉ 甾烷	高 C ₂₈	高 C ₂₉	低 C ₂₈	C ₂₇ 为 33%~40%, C ₂₈ 为 27%~31%, C ₂₉ 为 32%~37%
C ₃₀ 甾烷(24-正丙基胆甾烷)	存在	缺乏或低	缺乏	存在, 但含量低
二环倍半萜(如 桉叶油烷)	低	高	低	低, 仅检测出 8β(H)-升补身萜
羽扇烷、二降羽扇烷	低	高	低	未检测出
奥利烷(C ₃₀ H ₅₂)	低或缺乏	高	低	未检测出

注: 据 Peters K E, Moldowan J M. 1995 修改

靠近海相碳酸盐岩区域外, 其余样品均落入海相碳酸盐岩环境部位(图9), 表明有机质的海相碳酸盐岩与海相页岩的混合来源。

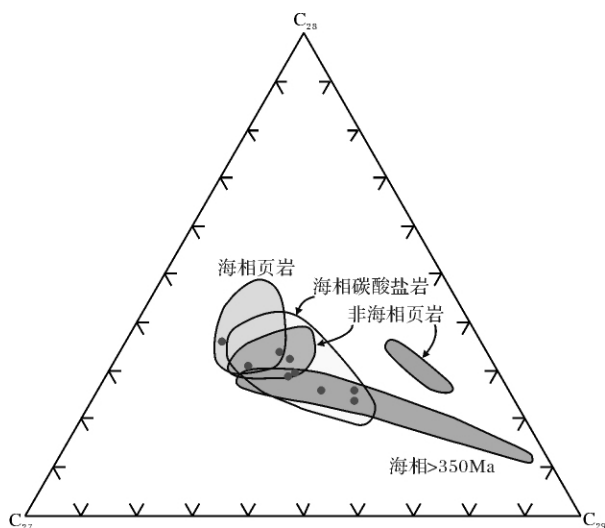


图9 C₂₇—C₂₈—C₂₉规则甾烷相对含量三角图

图中标明的区域表示已知油源的数据, 据 Moldowan 等^[2]

Fig. 9 The triangular diagram of content for

C₂₇—C₂₈—C₂₉ sterane

上述特征表明, 结合表8特征, 赤普铅、锌矿区内与铅、锌矿石共生的有机质和围岩中的有机质的特征无明显差异, 显示它们主要源自海相沉积环境。

7.2.2 有机质来自碳酸盐岩还是页岩?

有机质主要来自海相环境, 但其源岩是页岩还是碳酸盐岩呢? 生物标志化合物特征也可用回答这一问题。

(1) 根据表5计算的饱和烃/芳烃比值变化较大, 在6.1~17.0之间, 一般7.0左右, 总体具有明显

富含饱和烃的特点, 与表9对比, 可能反映了有机质的页岩源区特征。

(2) CPI或OEP值小于1.0的情况不常见, 这一特征值通常与来自碳酸盐岩或者高盐环境的油/沥青有关, 区内有机质OEP值多数小于1.0, 平均值为0.93, 另有两个样品OEP值大于1.0, 说明了有机质可能来自于碳酸盐岩或者与其它源区的混合来源。

(3) 从表4可见, 研究样品的植烷/nC₁₈比值无一例外的大于0.3, 平均值1.33, 与表9对比, 显示其具有页岩来源特征, 与上述相类似, 植烷/nC₁₈同样受到有机质成熟度的影响可能会有所升高, 但这也难以排除有机质来源于页岩的可能性。

(4) 有机质的姥鲛烷/植烷(Pr/Ph) 0.33~0.57, 平均0.43, 与表9中碳酸盐岩来源有机质的Pr/Ph一致, 说明其有机质主要具有源自碳酸盐岩的特点。

(5) 有机质升藿烷指数表(表9)显示, C₃₅升藿烷指数相对其他藿烷指数要低很多(0.031~0.055), 这表示了有机质的页岩来源, 但同时由于矿区内有机质成熟度较高, 可能导致升藿烷指数的降低, 因为一般而言, 随着成熟度增加升藿烷指数减小。

(6) 选用4个胆甾烷(C₂₇)与4个谷甾烷(C₂₉)峰高之和进行比较(续表6)。可见除C-27和C-28样品外, 多数样品C₂₇大于C₂₉, 与表9对比, 显示碳酸盐岩来源特征。

(7) 来自碳酸盐岩的油和沥青, 通常C₂₆以上三环萜烷的浓度较低, 而来自其它沉积环境的油及沥青C₂₆~C₃₀与C₁₉~C₂₅同系物的浓度相近。本次研究样品C₂₆以上三环萜烷的浓度显得较低, 表明具有源自碳酸盐岩的特征。

表 9 碳酸盐岩和页岩原油与赤普铅、锌矿区有机质特征对比

Table 9 Comparison of bio-geochemical features of Chipu ore with crude oil from carbonate rocks and shale

特征	页岩	碳酸盐岩	川滇黔交界地区铅、锌矿石
非生物标志化合物参数			
硫 重量%	可变化	高	较高, 8.6‰ ~ 13.2‰
饱和烃/芳烃	中-高	低-中	较高 6.1 ~ 17.0, 一般在 7.0 左右
OEP		< 1.0	0.64 ~ 1.11 平均 0.93
生物标志化合物参数			
姥鲛烷/植烷	高(如 ≥ 1)	低(如 ≤ 1)	0.33 ~ 0.57, 平均 0.43 < 1
植烷/nC18	高(≥ 0.3)	低(≤ 0.3)	0.99 ~ 1.82, 平均 1.33 > 0.3, 但受成熟度影响
甾烷	$C_{27} < C_{29}$	$C_{27} > C_{29}$	$C_{27} > C_{29}$
甾烷/17 α (H)-藿烷	高	低	低
重排甾烷/甾烷	高	低	低, C_{27-29} 重排/规则分别为: 0.13 ~ 0.18, 0.08 ~ 0.13 和 0.16 ~ 0.22
C_{29}/C_{30} 藿烷	低	高(> 1)	较低, 0.56 ~ 0.63
C_{35} -升藿烷指数($C_{35}/C_{31} \sim C_{35}$)	低	高	C_{35} -升藿烷指数很低, 0.031 ~ 0.055
Ts/(Ts + Tm)	高	低	中偏低, 一般 0.46 ~ 0.50 平均 0.48

注: 表中除川滇黔交界地区铅、锌矿石外, 其余据 Peters and Moldovan [5]

表 10 赤普铅、锌矿床有机质藿烷指数表

Table 10 The parameters of hopane from Chipu ore

项目 样号	C_{31}/C_{31-35}	C_{32}/C_{31-35}	C_{33}/C_{31-35}	C_{34}/C_{31-35}	C_{35}/C_{31-35}	C_{29}/C_{30} 藿烷	伽马蜡烷 / $\alpha\beta$ -藿烷	$C_{30}^*/C_{29}Ts$
C-10	0.42	0.22	0.20	0.14	0.02	0.56	0.36	0.48
C-12	/	/	/	/	/	0.63	0.31	0.48
C-24	0.49	0.26	0.16	0.08	0.02	0.59	0.32	0.48
C-28	/	/	/	/	/	0.57	0.33	0.50
C-31	0.50	0.25	0.15	0.08	0.03	0.58	0.35	0.48
C-36	0.49	0.25	0.15	0.07	0.04	0.57	0.36	0.49
C-38	0.46	0.25	0.16	0.08	0.04	0.56	0.39	0.52
C-27	0.48	0.26	0.17	0.07	0.03	0.60	0.35	0.56
C-43	0.52	0.25	0.14	0.06	0.02	0.56	0.35	0.48

(8) 如表 5 所示, 样品的 Ts/(Ts + Tm) 均处于 0.46 ~ 0.50 之间, 平均 0.48 (表 9), 总体表现为中等偏低, 虽然特征不太明显, 但还是显示了碳酸盐岩来源特征。

(9) 重排甾烷/甾烷比值普遍被用来鉴别原油是源自碳酸盐岩还是碎屑岩。低的重排甾烷/甾烷比值指示缺氧、贫粘土的碳酸盐岩源岩; 高比值则是源于富含粘土源岩的典型特征。区内样品重排甾烷/甾烷比值很低 (表 6、图 4), 范围值为 0.09 ~ 0.22, 这可能与碳酸盐岩有关。

赤普铅、锌矿区内不同产状有机质的上述特征无明显差异, 均指示有机质源区的页岩和碳酸盐岩双重特点。藿烷及升藿烷指数特征主要显示有机质的页岩源区特征, 而甾烷类生物标志物的特点则显示了源区的碳酸盐岩特征。根据赤普铅、锌矿床围岩地质特征判断, 烃源岩可能为上覆寒武系页岩, 有机质由页岩运移至震旦系灯影组碳酸盐岩中被圈闭成藏。另

外, 在铅、锌成矿期含金属成矿流体活动对有机质的影响不可忽视, 含矿流体活动对有机质的改造作用, 发生不同来源的含有机质和含矿流体的混合, 使得有机质特征趋同并具混合来源特征。

7.3 有机质演化条件

既然矿区内有机质源自上覆的页岩, 储集于碳酸盐岩已然确定, 那么有机质经历了怎样流体化学条件呢? 有机质形成后是否经历了生物降解作用? 生物标志化合物同样还能给出有机质所经历的盐度和氧化还原条件状况以及后期演化特征等问题的解答。

7.3.1 有机质经历的盐度、氧化还原条件

(1) 姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph) 之比值为 0.33 ~ 0.57, 平均 0.43, 指示缺氧条件。

(2) CPI 或 OEP 值小于 1.0 的情况不常见, 这通常与来自碳酸盐岩或者高盐度环境的油或沥青有关, 研究区 OEP 值多数小于 1.0, 平均值为 0.93, 另有两个样品 OEP 值大于 1.0, 说明了有机质来源可能源自

高盐度的环境。

(3) 大量的伽马蜡烷指示有机质沉积时的强还原超盐度条件^[9, 30]。本次检测所有样品均检出伽马蜡烷, 并且伽马蜡烷(伽马蜡烷/ $\alpha\beta$ -藿烷)比值较高, 范围在0.31~0.39之间(表10), 指示有机质经历了高盐度强还原条件。

(4) $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷(C_{30}^*)可能与氧化—亚氧化/富含粘土的沉积环境有关, 来源于氧化—亚氧化环境页岩中的油将比那些来源于缺氧环境的油具有更高的 $17\alpha(\text{H})$ -重排藿烷/ $18\alpha(\text{H})$ -30-降新藿烷值($\text{C}_{30}^*/\text{C}_{29}\text{Ts}$)。从表10可见, 所有样品的 $\text{C}_{30}^*/\text{C}_{29}\text{Ts}$ 值均小于0.6, 为0.48~0.56, 显示还原环境。

上述生物标志化合物特征指示矿区内有机质经历了强还原高盐度环境。这种强还原、高盐度环境可能是含矿流体改造的结果。

7.3.2 有机质的后期热降解作用

生物标志化合物生物降解能力一般为: 正构烷烃(最易) > 无环异戊二烯烷烃类 > 藿烷(有25-降藿烷存在) \geq 甾烷 > 藿烷(无25-降藿烷) ~ 重排甾烷 > 芳香甾类 > 卟啉(最难)。

(1) 生物降解油通常缺失正构烷烃, 但仍有姥鲛烷、植烷及其他类异戊二烯烷烃类。本区样品正构烷烃比较发育, 且以低分子量的 $n\text{C}_{18}$ 主峰为主, 表明生物降解作用弱。由于铅、锌矿石中硫化物发育, 因此环境中对细菌有毒的 H_2S 大量存在, 所以有效的抑制了生物降解作用的发生。矿区内流体包裹体数据以及有机质反射率对应的最大埋藏温度显示, 铅、锌矿床经历了较高的温度, 该温度范围远超出生物降解作用发生的温度区间, 因此在有机质形成的后期阶段或铅、锌矿床形成阶段, 生物降解作用很难发生。

(2) 当缺失25-降藿烷时, 甾烷生物降解由易到难的顺序为 $\alpha\alpha\alpha 20\text{R} > \alpha\alpha\alpha 20\text{S} > \alpha\beta\beta 20\text{R} > \alpha\beta\beta 20\text{S} > \text{重排甾烷}$ 。本区样品 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 的 $\alpha\alpha\alpha 20\text{R}$ 峰一般最高, 重排甾烷含量一般较低, 表明生物降解作用微弱。

(3) 对于甾烷微生物降解由易到难的顺序为 $\text{C}_{27} > \text{C}_{28} > \text{C}_{29}$, 本矿区内样品中 C_{27} 的含量最高, 表明生物降解作用较弱。

(4) 本区藿烷含量高, 也表明生物降解作用不强。

上述特征表明矿区内样品总体上生物降解作用微弱。

7.4 有机质与成矿的关系

关于有机质与成矿的关系自20世纪80年代以来广泛受到人们的关注^[33~39], 近年来许多地质学家开始关注生物有机质在金属成矿中的作用^[40~48, 13, 20~22]。有机质及其演化产物是沉积改造和沉积浅变质铅、锌矿床中的重要组分, 在层控铅、锌矿床形成过程中起了积极的作用, 主要表现在金属元素富集、活化、运移、沉淀以及改变成矿环境等成矿时间中起到重要作用^[49]。MVT矿床的成因是矿床学研究中讨论最久的问题, 同时也是最早提出有机质参与成矿的矿床类型之一。自20世纪30年代, 人们就开始认识到密西西比河谷型铅、锌矿床与有机质有密切联系, 并对其进行了相应的研究工作^[34~36, 38~39, 50~54]。沥青是我国以碳酸盐为容矿岩石的铅、锌矿床中十分常见的矿物^[51, 54~56]。关于沥青的研究工作包括二方面: 1) 研究沥青类型、产状、有机地化特征^[22, 51, 54]、包裹体中气态烃组成和含量^[52, 57, 58]; 2) 对围岩和矿石进行多方面的有机地球化学分析^[21, 54, 59]。研究者从有机质对矿床富集成矿作用方面, 探讨有机质在铅、锌矿的成矿过程中所起到的作用。有机质在金属成矿过程中的作用概括起来有配合作用、吸附作用、阳离子交换和还原作用^[13]。高演化程度的沥青和气态烃主要起着吸附和还原金属离子的作用, 在象赤普围岩这些的高炭质地层中, 有机质不仅可以与铅、锌发生强烈的配合作用, 而且可以吸附大量的游离铅、锌离子^[60]; 在成岩早期阶段, 细菌的还原作用十分广泛(如: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$), 可以使得地层中的硫酸盐被还原形成还原硫, 为成矿作用的发生提供环境。前述赤普铅、锌矿床的有机质组分、结构和生物标志化合物特征分析显示, 矿区内的固体有机质和有机流体包裹体主要源于海相的菌类或藻类生物, 并且其演化的盐度和成熟度较高, 可以达到固态沥青和气态烃的演化阶段。在这种成熟度和来源条件下, 固体有机质和有机流体的成分应该以饱和烃和芳烃为主, 非烃和沥青质很少。然而事实却并非如此, 研究区的有机质却以非烃组分(沥青)和饱和烃为主, 这说明了有机质遭受过富 SO_4^{2-} 或含O的高温流体的氧化作用所致, 因为高温氧化作用可以使得芳烃转化为烷烃、酚、芳酸等, 从而使有机质中的非烃和烷烃类组分增加。从有机质中的生物标志化合物特征来看, 矿区内的有机质主要来源于围岩碳酸盐岩和页岩, 在有机质形成过程中主要经历了高盐度、强还原的环境, 这些均为铅、锌矿床的形成提供了良好的条件, 因为这样的强还原环境在有机碳的作用下, 可以发生生

物还原作用或者热化学还原作用,而为矿床形成提供大量的还原硫,还原硫的大量存在则是导致铅、锌矿石沉淀的最直接诱因。此外矿区范围内甲烷的广泛发育^[61],也进一步说明了有机质在成矿作用晚期阶段起着重要的还原作用。

8 结论

通过对赤普铅、锌矿区内有机质生物标志化合物特征的研究,可以得出如下结论:

(1) 铅、锌矿床内有机质主要来自碳酸盐岩和页岩,没有陆源有机质的加入。这种混合来源特征受到不同来源热液流体作用的影响。

(2) 矿区内有机质经历了强还原、高盐度环境,反映了与成矿作用有关的成矿流体也经历了强还原、高盐度的物理化学过程。

(3) 矿区内有机质演化的成熟度较高,铅、锌矿石和围岩白云岩中的沥青主要为成油后的炭质沥青,反映成矿流体的高温演化特点。矿体内有机质与围岩内有机质成熟度类似,反映它们经历了类似的地质作用过程。

(4) 有机质在还原环境下,还原碳酸盐岩中的硫酸盐岩,形成还原硫,为铅、锌矿床的形成创造条件。

(5) 成矿流体中烃类含量比较高,推断已经演化到高成熟阶段的有机质可能以古油气藏的形成参与了成矿作用,有机质在成矿过程中与含矿流体混合过程中扮演着还原剂的角色。

致谢 笔者在野外工作过程中得到河南豫光金铅集团有限责任公司以及张华、刘跃文矿长的支持与帮助,室内研究、测试及撰写过程中得到姜乃煌、任冬苓等老师的热心帮助,在此表示衷心谢意!

参考文献(References)

- 张长青. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅、锌矿床成矿模型[D]. 中国地质科学院, 2008: 1-167 [Zhang Changqing. The genetic model of Mississippi valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2008: 1-167]
- 彼得斯, 莫尔多万. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 张大江, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1995: 156-178 [Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. Translators: Jiang Naihuang, Zhang Shuichang, Lin Yonghan, et al. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995: 156-178]
- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005: 1-1155.
- Philp R P, Gilbert T D. Biomarker distributions in Australia oils predominantly derived from terrigenous source material [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 73-84.
- 孙玉麟, 顾永达, 杨秀瑾, 等. 某些煤中生物标志物的研究[J]. 燃料化学学报, 1988, 16(2): 136-142 [Sun Yulin, Gu Yongda, Yang Xiujin, Wu Qihu. Study on biomarkers in some Chinese coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1988, 16(2): 136-142]
- Czochanska Z, Gilbert T D, Philp R P, et al. Geochemical application of steranes and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki basin in New Zealand [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12: 123-135
- Heppenheimer H, Steffens I K, Puttmann W, et al. Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany [C]// Collected Papers from the Seventh Annual Meeting of the Society for Organic Petrology. Organic Geochemistry, 1992, 18(3): 273-287
- Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments [M]. Englewood Cliffs, NJ, Prentice Hall, Inc., 1993
- Bechtel A, Widera M, Sachsenhofer R F, et al. Biomarker and stable carbon isotope systematics of fossil wood from the second Lusatian lignite seam of the Lubstow deposit (Poland) [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38: 1850-1864
- Zhu Yangming, Hao Fang, Zou Huayao, et al. Jurassic oils in the central Sichuan basin, southwest China: Unusual biomarker distribution and possible origin [J]. Organic Geochemistry, 2007, 38: 1884-1896
- 张景荣, 朱法华. 金属矿床生物及衍生物成因标志[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1990, 10(3): 225-235 [Zhang Jingrong, Zhu Fahua. Biogenic and derivative marks of metallic ore deposits [J]. Journal of Guilin College of Geology, 1990, 10(3): 225-235]
- 李友川, 张爱云. 黔西南下三叠统金矿床有机地球化学特征及其成矿意义[J]. 地球化学, 1997, 26(4): 36-43 [Li Youchuan, Zhang Aiyun. Organic geochemical features of gold deposit from lower Triassic in southwest Guizhou province and their mineralization significance [J]. Geochemica, 1997, 26(4): 36-43]
- 庄汉平, 卢家烂. 与有机质有成因联系的金矿床[J]. 地质地球化学, 1996, (4): 6-11 [Zhuang Hanping, Lu Jialan. The metal deposits related to the organic matter [J]. Geology-Geochemistry, 1996, (4): 6-11]
- 林丽. 拉尔玛金矿源层——太阳顶群硅质岩的有机地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(2): 101-105 [Lin Li. Study on organic geochemistry of the siliceous rocks of Taiyangding group: the source bed of Laerma gold deposit [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1996, 15(2): 101-105]
- 何明勤, 冉崇英, 宋焕斌, 等. 东川一易门铜矿床的有机地球化学[J]. 有色金属矿产与勘查, 1997, 6(5): 263-267 [He

- Mingqin, Ran Chongying, Song Huanbin, *et al.* Organic geochemistry of the Dongchuan-Yimen copper deposits [J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1997, 6(5): 63-267]
- 16 潘海祥, 贝丰, 陆元法. 云南腾冲热泉金的有机地球化学研究——I 生物标志物浅析 [J]. 矿物岩石, 1997, 17(2): 84-88 [Pan Hanxiang, Bei Feng and Lu Yuanfa. The organic geochemical research of hot spring gold in Tengchong, Yunnan province: I biological markers research [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1997, 17(2): 84-88]
- 17 孙省利. 西成铅、锌矿田有机地球化学特征及成矿作用 [J]. 甘肃地质学报, 1999, 8(2): 58-64 [Sun Xingli. Organic geochemical characters and metallogenesis of Xicheng Pb-Zn orefield, Gansu, China [J]. Acta Geologica Gansu, 1999, 8(2): 58-64]
- 18 叶连俊等著. 生物成矿作用研究 [M]. 北京: 海洋出版社, 1993: 1-282 [Ye Lianjun. Research on Biomineralization [M]. Beijing: Ocean Press, 1993, 1-282]
- 19 叶连俊主编. 生物有机质成矿作用 [M]. 北京: 海洋出版社, 1996: 1-283. [Ye Lianjun. Biogenic Mineralization [M]. Beijing: Ocean Press, 1996: 1-283]
- 20 叶连俊主编. 生物有机质成矿作用和成矿背景 [M]. 北京: 海洋出版社, 1998: 1-462 [Ye Lianjun. Biomineralization and Its Geological Background [M]. Beijing: Ocean Press, 1998: 1-462]
- 21 李厚民, 毛景文, 张长青, 等. 滇黔交界地区玄武岩中有机质的生物标志物特征及其地质意义 [J]. 地质论评, 2005a, 51(5): 539-549 [Li Houmin, Mao Jingwen, Zhang Changqing, *et al.* Biomarkers of organic matter in basalt copper ores from northeastern Yunnan province and western Guizhou province and their geological significance [J]. Geological Review, 2005a, 51(5): 539-549]
- 22 李厚民, 毛景文, 张长青, 等. 滇黔交界地区玄武岩铜矿有机质的组成、结构及成因 [J]. 地质学报, 2005b, 78(4): 519-526 [Li Houmin, Mao Jingwen, Zhang Changqing, *et al.* The composition, texture and origin of organic matter in basalt-type copper deposits in the northeastern Yunnan-western Guizhou area [J]. Acta Geologica Sinica, 2005b, 78(4): 519-526]
- 23 Spangenberg J E, Herlec U. Hydrocarbon biomarkers in the Topla-Mezica zinc-lead deposits, northern Karavanke/Drau range, Slovenia: paleoenvironment at the site of ore formation [J]. Economic Geology, 2006, 101: 997-1021
- 24 龙训荣, 徐新煌, 温春齐, 刘文周. 四川赤普铅、锌矿床成矿岩系的研究及在找矿评价中的意义 [J]. 四川地质学报, 1995, 15(2): 123-128 [Long Xunrong, Xu Xinhuang, Wen Chunqi and Liu Wenzhou. Study on ore-bearing rock series of Chipu Pb-Zn deposit, Sichuan, and its implication for ore-search [J]. Acta Geologica Sichuan, 1995, 15(2): 123-128]
- 25 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅、锌银矿床规律研究 [M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999: 1-419 [Liu Hechang, Lin Wenda. Research on the Metallogenic Regulation of Lead-zinc-silver Deposits in Northeastern of Yunnan [M]. Kunming: Yunnan University Publishing House, 1999: 1-419]
- 26 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸盐烃源岩非常规的评价方法探讨 [J]. 石油勘探与开发, 1994a, 21(3): 113-115 [Liu Dehan, Shi Jiyang. Discussion on the unconventional evaluating method about high mature carbonate source bed [J]. Petroleum Exploration and Development, 1994a, 21(3): 113-115]
- 27 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸岩的地球化学特征和生气规律 [J]. 天然气地球化学, 1994b, (2): 40-41 [Liu Dehan, Shi Jiyang. Geochemical characteristics and form gas law of high mature carbonate [J]. Natural Gas Geosciences, 1994b, (2): 40-41]
- 28 丰国秀, 陈盛吉. 岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系 [J]. 天然气工业, 1988: 20-24 [Feng Guojun, Chen Shengji. Relationship between the reflectance of bitumen and vitrinite reflectivity in rocks [J]. Natural Gas Industry, 1988: 20-24]
- 29 Barker C E, Pawlewicz M J. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter [J]. Lecture Notes in Earth Science, 1986, 5: 79-93
- 30 傅家谟, 贾蓉芬, 刘德汉, 等著. 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价中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 77-90, 150-163 [Fu Jiamo, Jia Rongfen, Liu Dehan. Organic Geochemistry of Carbonate Sediments Applications in Origin and Evaluation of Oil, Gas, Coal and Strata-Bound Resources [M]. Beijing: Science Press, 1989: 77-90; 150-163]
- 31 张厚福, 方朝亮, 高先志, 著. 石油地质学 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1999: 1-345 [Zhang Houfu, Fang Chaoliang, Gao Xianzhi. Petroleum Geology [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1999: 1-345]
- 32 Moldowan H M, Serfert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69: 1255-1268
- 33 Girodano T H, Barnes H L. Lead-zinc transport in Mississippi Valley-type ore solutions [J]. Economic Geology, 1981, 76: 2200-2211
- 34 Macqueen R W, Powell T G. Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northwest Territories, Canada [J]. Economic Geology, 1983, 78: 1-25
- 35 Gize Andrew Paul. The organic geochemistry of three Mississippi Valley-type ore deposits [D]. The thesis of Doctor of the Pennsylvania State University, 1984: 1-351
- 36 Powell Trevor G, MacQueen Roger W. Precipitation of sulfide ores and organic matter: sulfate reactions at Pine Point, Canada [J]. Science, 1984, 224(4644): 63-66
- 37 Marikos M A, Laudon R C, Leventhal J S. Solid insoluble bitumen in the Magmont west orebody, southeast Missouri [J]. Economic Geology, 1986, 81: 1983-1988
- 38 Gize A P, and Barnes H L. The organic geochemistry of two Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. Economic Geology, 1987, 82: 457-470
- 39 Etimian H, Hoffman C F. Biomarkers in fluid inclusions: A new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of MVT deposit [J]. Geology, 1989, 17(1): 19-29
- 40 Disnar Jean-Robert, Sureau J F. Organic matter in ore genesis: progress and perspective [J]. Organic Geochemistry, 1990, 6(1-3): 577-599
- 41 Giuliani G., Lanoed C F, Cheillett A, *et al.* Sulfate reduction by or-

- ganic matter in Colombian emerald deposits: Chemical and stable isotope (C, O, H) evidence [J]. *Economic Geology*, 2000, 95(8): 1129-1153
- 42 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 黔西南卡林型金矿床中固体有机物质的有机岩石学研究 [J]. *地质科学*, 2000, 35(1): 83-90 [Zhuang Hanping, Lu Jialan, Fu Jiemo, *et al.* Organic petrological study on solid organic matter in two carlin-type gold deposits in southwest Guizhou, China [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 2000, 35(1): 83-90]
- 43 夏林. 有机质与沉积铅、锌矿床成因关系的几个基本问题 [J]. *云南地质*, 2000, 19(2): 179-183 [Xia Lin. The basic problems in the relation between organic matter and genesis of sedimentary Pb-Zn deposit [J]. *Yunnan Geology*, 2000, 19(2): 179-183]
- 44 张景廉. 生物礁与油气田、金属矿床的相互关系讨论 [J]. *海相油气地质*, 2001, 6(1): 53-59 [Zhang Jinglian. The relationship among organic reef, oil-gas field and metal deposits [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2001, 6(1): 53-59]
- 45 Bierlein F P, Cartwright I. The role of carbonaceous "Indicator" slates in the genesis of lode gold mineralization in the western Lachlan orogen, Victoria, southeastern Australia [J]. *Economic Geology*, 2001, 96(3): 431-451
- 46 Gustkiewicz M S, Kwiecinska B. Organic matter in the upper Silesian (Mississippi Valley-type) Zn-Pb deposits, Poland [J]. *Economic Geology*, 2001, 94(7): 981-992
- 47 Coveney R M, Pasava J. Diverse connections between ores and organic matter [J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 24: 1-5
- 48 Glikson M, Golding S D, Southgate P N. Thermal evolution of the ore-hosting is a superbasin: Central and northern lawn hill platform [J]. *Economic Geology*, 2006, 101: 1211-1229
- 49 卢家烂. 金属矿床中的有机物质: 特征、分类方案和研究方法 [J]. *地球科学进展*, 1996, 11(4): 372-377 [Lu Jialan. Organic matter in ore deposits: characteristics classification and analytical methods [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1996, 11(4): 372-377]
- 50 谢树成, 殷鸿福. 生物-有机质-流体成矿系统——以南京栖霞山铅、锌银锰多金属矿床为例 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1997: 1-131 [Xie Shucheng, Yin Hongfu. Organism-organic Matter-fluid Metallogenetic System: exemplified by Pb-Zn-Ag-Mn polymetallic deposit of Qixiashan in Nanjing [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1997: 1-131]
- 51 刘文均, 郑荣才, 李元林, 等. 花垣铅、锌矿床中沥青的初步研究——MVT铅、锌矿床有机地化研究(I) [J]. *沉积学报*, 1999, 17(1): 19-23 [Liu Wenjun, Zheng Rongcai, Li Yuanlin, *et al.* Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit: organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit(I) [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(1): 19-23]
- 52 刘文均, 郑荣才. 花垣铅、锌矿床包裹体气相组份研究——MVT矿床有机成矿作用(II) [J]. *沉积学报*, 1999, 17(4): 608-614 [Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Research of fluid inclusion gas composition in Huayuan lead-zinc deposits: organic-mineralization study of MVT lead-zinc deposits(II) [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(4): 608-614]
- 53 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 有机质在 MVT 铅、锌矿床形成中的作用 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(4): 272-276 [Li Fayuan, Gu Xuexiang, Fu Shaohong, *et al.* The role of organic matter in the formation of MVT Pb-Zn deposit [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2002, 21(4): 272-276]
- 54 苏晶文, 胡凯, 李颀. 粤北凡口超大型铅、锌矿有机质成矿地球化学特征 [J]. *高校地质学报*, 2005, 11(1): 58-66 [Su Jingwen, Hu Kai, Li Kuang. Characteristics of organic mineralization and organic matter in the Fankou Pb-Zn deposit, north Guangdong province, south China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2005, 11(1): 58-66]
- 55 谢树成, 殷鸿福, 王红梅, 等. 南京栖霞山多金属矿床的有机成矿作用 [J]. *矿床地质*, 1997, 16(4): 289-297 [Xie Shucheng, Yin Hongfu, Wang Hongmei and Zhou Xiugao. Organic ore-forming process in the Qixiashan polymetallic deposit, Nanjing city, Jiangsu province [J]. *Mineral Deposits*, 1997, 16(4): 289-297]
- 56 薛春纪, 高永宝, 齐国祥, 等. 滇西兰坪盆地金顶矿田有机物质 [C]//陈毓川, 毛景文, 薛春纪主编. 第八届全国矿床会议论文集. 2006: 346-348 [Xue Chunji, Gao Yongbao, Chi Guoxiang, *et al.* Organic matter of the Jinding orefield in the Lanping basin, western Yunnan, China [C]//Chen Yuchuan, Mao Jingwen, Xue Chunji, eds. Opportunity and Challenge of Mineral Deposit Research: Meeting the Demand of Developments. Proceeding of 8th National Conference of Mineral Deposits, China. 2006: 346-348]
- 57 刘文均, 郑荣才. 花垣铅、锌矿床成矿流体特征及动态 [J]. *矿床地质*, 2000a, 19(2): 173-181 [Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Characteristics and movement of ore-forming fluids in the Huayuan lead-zinc deposit [J]. *Mineral Deposits*, 2000a, 19(2): 173-181]
- 58 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 黔西南金矿床成矿流体中轻烃物质的初步研究 [J]. *科学通报*, 1997, 42(16): 1752-1754 [Zhuang Hanping, Lu Jialan, Fu Jiemo, *et al.* Preliminary study on the light hydrocarbon in fluid inclusion of gold and antimony deposits in southwest Guizhou [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(16): 1752-1754]
- 59 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅、锌矿床 [J]. *中国科学*, 2000b, 30(5): 456-464 [Liu Wenjun and Zheng Rongcai. Reaction of sulfate thermochemistry and Huayuan Pb-Zn deposit [J]. *Science in China: Series D*, 2000b, 30(5): 456-464]
- 60 卢家烂. 未成熟的有机质与铅、锌相互作用的实验研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1994, (1): 6-7 [Lu Jialan. Experimental study on the interaction between immature organic matter and Pb-Zn [J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 1994, (1): 6-7]
- 61 张长青, 毛景文, 余金杰, 等. 四川甘洛赤普铅、锌矿床流体包裹体特征及成矿机制初步探讨 [J]. *岩石学报*, 2007, 23(10): 2541-2552 [Zhang Changqing, Mao Jingwen, Yu Jinjie, *et al.* Study on fluid inclusion and the metallogenetic mechanism of Chipu Pb-Zn deposit in Sichuan, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(10): 2541-2552]

Research on the Biomarker from Chipu Pb-Zn Deposit , Sichuan

ZHANG Chang-qing¹ YU Jin-jie¹ MAO Jing-wen¹ YU Hang² LI Hou-min¹

(1. Institute of Mineral Resources , Chinese Academy of Geological Sciences , Beijing 100037;

2. No. 1 Oil Producing Plant of Qinghai Oil Field , Dunhuang , Gansu 736202)

Abstract The Chipu lead-zinc deposit has closely associated with the bitumen. There have a large number of bitumen grown up with lead-zinc sulfide hosted by carbonate rocks. Through ethnic separation , quantitative and saturated hydrocarbons chromatogram-mass spectrum analysis , we researched on the ethnic composition and biomarker of bitumen and discussed their geological significance. The conclusions are shown as follows: (1) Organic matter in lead-zinc deposits mainly came from carbonate rocks , minor came from the shale , and no continental organic matter added in it. Characteristics of this kind of mixed origin could be affected by different sources of ore-forming fluid. (2) Organic matter in deposit implies that the hydrothermal fluids suffered from the physical and chemical processes of high reduction and high salinity. (3) Organic matter , which hosted by lead-zinc ore and dolostone , with high maturity , belongs to carbon bitumen , which reflect the evolution of higher levels of organic matter. Organic matters in ore and host rock have a similar maturity , and reflect a similar geological process. (4) Organic matter reduced the sulfate in carbonate rocks , and resulted in reduced sulfur to create the conditions for lead and zinc sulfide precipitation. (5) ore-forming fluids in the hydrocarbon content is relatively high , it inferred that high mature stage of evolution of organic matter may be the formation of the ancient reservoir involved in the mineralization. The organic matter plays a role of reducing agent during mixing with ore-bearing fluid.

Key words biomarker; reducing agent; lead-zinc; organic matter evolution; Chipu