

花垣铅锌矿床中沥青的初步研究^①

—MVT 铅锌矿床有机地化研究(I)

刘文均 郑荣才 李元林 高玲

(成都理工学院 成都 610059)

摘要 湘西花垣铅锌矿床是一个产于下寒武统清虚洞组碳酸盐岩中的大型MVT铅锌矿床,含矿岩系为大陆边缘相的藻灰岩、鲕粒灰岩夹黑色泥质条带灰岩。矿区及外围的寒武系中有大量沥青出现。矿区的沥青以细粒状、鳞片状充填于矿石的晶间孔隙或裂缝中,与闪锌矿、方铅矿共生。外围沥青多充填于石英-重晶石脉的晶洞中或断裂带中。根据沥青的 R_{max}^0 , H/C(原子比), T_{max} °C, Py-Gc, $\delta^{13}C$, REE和微量元素测定,矿区的沥青的热演化程度较高($R_{max}^0 = 4.32\% - 4.70\%$; H/C(原子比)=0.5, $T_{max} = 406 - 600$ °C),属脆沥青-2阶段,其演化程度与矿床的成矿温度相吻合(均一温度范围:80~200 °C,均值135~151 °C)。沥青的类型属原生-同层型,有机质来源可能与主岩有关,并参与成矿作用。

关键词 MVT 铅锌矿床 沥青 原生-同层型

第一作者简介 刘文均 男 64岁 研究员 沉积学及沉积矿床

沥青是一种与油气有关的经由多种方式形成的固体有机矿物。它可以由沉积有机质经强烈的成岩作用产生,或经不同程度的运移而富集;也可因储层中原油经热演化、气体脱沥青化、水洗或生物降解作用而形成。沥青也是产于碳酸盐岩中的MVT铅锌矿床中十分常见的矿物,它们通常呈细脉状或充填于晶洞中^[4]。许多研究者曾以之作为有机质参与成矿的标志。但是,只有对这些沥青进行详细研究,包括产状、类型、地球化学及有机地化特征进行详细研究之后,才能作出它们是否参与成矿的结论。

1 矿床简况

花垣铅锌矿床是近年来发现的产于碳酸盐岩中的大型MVT铅锌矿床,矿区位于湘黔边境地区,“江南古陆”西侧,含矿岩系为下寒武统清虚洞组,古地理环境为早古生代扬子板块东南大陆边缘带。含矿的下寒武统剖面自上而下为:

清虚洞组:

- 4. 厚层条带状白云岩,潮坪相 70~120 m
- 3. 块状浅灰白色亮晶颗粒灰岩,边缘浅滩相 6~70 m
- 2. 灰白色块状藻灰岩,藻丘相。顶部有不规则

分布的泥质条带灰岩夹砾屑灰岩,有机碳含量0.2%~0.4% 总厚6~210 m

1. 深灰色薄层泥质条带灰岩,有机碳含量0.1%~0.3%,缓坡相 50~100 m

榔榔组:灰色粉砂岩、粉砂质页岩,顶部夹泥灰岩透镜体,陆棚相 160~200 m

牛蹄塘组:灰黑色页岩,底部为高炭质板岩,有机碳含量8.00%±,盆地相 220 m

铅锌矿床明显受层位及岩相限制,呈多层次状,似层状产于藻丘-浅滩相的藻灰岩及颗粒岩中,主要矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,非金属矿物有方解石、重晶石、白云石、萤石及沥青等。这些矿物中,部分含有机质混入物,形成黑色萤石、方解石或灰色闪锌矿等。成矿温度变化于80~200 °C之间,平均温度范围为120~150 °C。常见的蚀变类型包括早期的白云石化以及退色化、重结晶作用等。

2 沥青的产状、类型特征

矿区及外围的寒武系地层中,沥青的分布较广泛,具有不同的产状特征(表1)。

矿区范围的沥青,主要有两种产状,即粒状、鳞片状及细脉状。

① 国家自然科学基金资助项目(49572121)

收稿日期:1997-10-14 收修修改稿日期:1998-04-26

表1 花垣铅锌矿及其外围沥青的产状特征简表

Table 1 Feature of bitumen in mining area and periphery

序号	野外编号	产地	产状	类型	共生矿物	R_{\max}° %	C/ %	H/ %	H/C (原子比)	T_{\max} °C	$\delta^{12}\text{C}/\text{‰}$	
1	H-58	矿区	耐子堡	晶间细粒状	原生-同层	闪锌矿 白云石	4.32				-25.02	
2	Yc-1		渔圹	细脉状	后生-储层	方铅矿 重晶石	4.59, 5.98	36.08	1.49	0.5	600	-28.80
3	H-52		渔圹	鳞片状	原生-同层	闪锌矿 白云石	4.50-4.70				406	-26.10
4	Pc-1	外围	排比	晶洞充填	后生-储层	重晶石	2.82	47.16	1.73	0.44	430	-31.60
5	Fc-1		水田	大脉状	后生-储层		4.38-4.68	92.05	3.64	0.25	475	-28.50

粒状、鳞片状沥青: 多见于耐子堡及渔圹矿段的早期矿石中。这类矿石常见于藻灰岩顶部泥质条带灰岩中, 沥青产于矿化粗晶白云岩化灰岩中的白云石晶间孔隙中, 与细微粒状闪锌矿共生, 有的呈鳞片状出现于白云石或闪锌矿中。沥青晶粒一般为黑色, $d < 1 \text{ mm}$, 无定形、脆性、镜下断口不平整, 均质性一非均质性, $R_{\max}^{\circ} = 4.32\% \sim 4.70\%$, $\delta^{12}\text{C} = -26.10\text{‰} \sim -25.02\text{‰}$, 热解 $T_{\max} = 406 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 此类沥青由于细小分散, 难于取得较纯样品进行其他有机分析。此外矿区碳酸盐岩的裂隙或缝合线中, 亦见有鳞片状沥青出现。

细脉状沥青: 仅见于渔圹矿段晚期块状重晶石脉的裂缝中, 呈细脉状出现, 脉宽 $1 \sim 2 \text{ mm}$, 沥青为黑色, 细微粒状, 与方铅矿共生, 沥青的 R_{\max}° 包括 4.59、5.98 两组, $\text{H}/\text{C} = 0.5$, 热解 $T_{\max} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{12}\text{C} = -28.80\text{‰}$ 。

矿区外围的沥青, 分布十分广泛, 主要出现于大陆边缘斜坡相带的中上寒武统的深色碳酸盐岩中, 主要产状包括大脉型和晶洞充填型两种。

大脉型沥青的分布广泛, 见于凤皇、吉首、古丈等地的中上寒武统中。前人研究较多^[1,2], 著名的如凤皇水田坪沥青脉, 充填于北西向张扭性断裂中, 脉宽 $0.5 \sim 8 \text{ m}$, 上宽下窄, 延伸数百米, 储量达 20 万吨, 以炭沥青为主, 深黑色, 脆性、玻璃光泽, 强非均质性, 块状—砾状构造, 已测得的 $R_{\max}^{\circ} = 4.38\% \sim 4.69\%$, $\text{H}/\text{C} = 0.25 \sim 0.29$, $T_{\max} = 475 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{12}\text{C} = -28.4\text{‰} \sim -28.6\text{‰}$ 。

晶洞型沥青仅见于花垣排比, 充填于中寒武统敖溪组顶部白云岩的重晶石-石英团块状脉的晶洞中, $d = 3 \sim 10 \text{ mm}$, 褐黑色, R_{\max}° 相对较低, 仅 2.82% , $\text{H}/\text{C} = 0.44$, $T_{\max} = 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{12}\text{C} =$

-31.6‰ 。

上述的沥青, 按其产状特征, 可分为两种类型^[2]。其中的晶间粒状或鳞片状沥青(序号 1, 3), 属原生-同层沥青。它们的形成可能是碳酸盐岩中沉积的有机物质, 在成岩或成矿早阶段的白云石化过程中被排挤到白云石晶间富集而成, 部分残余在白云石或闪锌矿晶体中呈鳞片状出现。其余则属后生-储层沥青, 即由于后期外来的油气迁移演化而成。这些沥青的 R° 变化于 $2.82\% \sim 5.98\%$ 之间, 大多数在 4.50% 左右, H/C 一般 < 0.5 , T_{\max} 值也多在 $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 表明它们的演化程度是较高的。根据傅家谟等^[2]提出的碳酸盐岩固体沥青热演化阶段的划分方案及已有参数(主要是根据 R° 及 H/C), 它们大多是属炭沥青-2 阶段的产物, 排比的晶洞沥青的演化阶段略低, 属炭沥青-1 阶段。

3 沥青的热演化和成矿温度

碳酸盐岩中的 MVT 铅锌矿床属后生矿床之列, 它是在主岩固结成岩之后, 由外来的含矿热流体定位成矿的。因此, 在成矿前或成矿过程中以不同来源或方式进入矿床中的有机物质, 必然受到这些热流体的影响, 由于有机质对热力作用具有较高的敏感性和演化中的不可逆性, 因此所形成的沥青中必然保存下这些影响的大量信息。

众所周知, 沥青的反射率是沥青热演化程度的重要指标, 并可用以推测最大的古温度。根据我国许多层控矿床(也包括 MVT 铅锌矿床)中沥青的反射率所推测的古温度, 与这些矿床的实测温度大体一致^[2], 表 2 所列花垣矿区以及国内外其他几个重要的 MVT 铅锌矿床中, 沥青的反射率、 H/C 与均一温度或硫化物对 $\delta^{34}\text{S}$ 平衡温度的比较, 同样证明它

表 2 MVT 的估计铅锌矿床中沥青的 R^0 、H/C 与成矿温度的比较

Table 2 Comparison between R^0 of bitumen and mineralizing temperature in MVT Lead-Zinc deposit

矿 区	层位	$R^0_{max}/\%$	H/C (原子比)	均一温度/ $^{\circ}C$		矿物对 $\delta^{34}S$ 平衡温度	资料来源
				范围	均值		
花 垣	ϵ_1	4.50	0.5	Ca: 80 ~ 246 Sp: 80 ~ 180	151 ~ 135	Sp-Ga: 103 ~ 217 $^{\circ}C$	本文
凡 口	D ₂	4.00		110 ~ 255	152	245 $^{\circ}C$	傅家谟 ^[2] 赖应钱, 1985
密苏里东南(美)	ϵ	0.86	1.41	Do: 95 ~ 140 Sp: 85 ~ 120			Marikos M A, 等 ^[5]
派恩帕特(加)	D	0.65 ~ 1.04	0.89 ~ 1.11	Do: 90 ~ 100 Sp: 51 ~ 97			Macqueen R W ^[4]

们间存在相应的一致关系, 特别是矿床均一温度的上限与反射率的估计温度更为一致。其中密苏里东南及派恩帕特铅锌矿床的 R^0_{max} 较低, H/C 一般大于 1, 表明其热演化程度较低, 对应的矿床均一温度也是较低的, 花垣铅锌矿与凡口矿床中 R^0_{max} 大致均在 4.0% ~ 4.5% 范围, H/C 较低, 表明它们的热演化程度较高, 相应的矿床均一温度均高于前者, 均一温度上限也大于 200 $^{\circ}C$, 这与凡口矿床的推测古温度 (205 ~ 210 $^{\circ}C$) 完全一致, 表明矿床中沥青的热演化与成矿流体的热力作用有关, 因此也证明形成这些沥青的有机质, 是在成矿前或成矿作用过程中进入矿床中的, 可能参与成矿作用。

矿区外围的晶洞沥青的反射率明显低于矿区, 与之共生的石英-重晶石脉的均一温度, 变化于 100 ~ 140 $^{\circ}C$, 平均温度为 118.7 $^{\circ}C$, 与沥青的演化程度大体一致, 可能代表矿区外围的热流体作用。凤皇大脉型沥青的演化程度最高, 可能是在 300 $^{\circ}C$ 以上的温度作用下形成的^[1], 与成矿作用的关系并不密切。

4 沥青的来源

为了追索矿床中沥青的有机质来源, 可以采用多种油源对比的方法, 但由于这些沥青的数量有限, 难于提纯, 也难于采用常规的有机地化方法进行对比。本文尝试性的采用岩样热解色谱分析方法 (Py-Gc) 对这些沥青进行研究, 并与有关地层的热解-色谱结果进行比较, 以期获得有机质来源的信息。根据对比, 它们间有如下特点 (表 3, 图 1)。

①岩性及沥青样的热解-色谱分析结果, $C_1 - C_5/C_1^+$ 均占有较大比重。

②矿区沥青样品中, 苯+甲苯+二甲苯的含量明显增高, 非矿区沥青及岩样则无此特点。

③后生-储层型沥青的碳数范围发生了明显减小, C_{22}^+/C_1^+ 小于 0.2, 而原生-同层型沥青及岩样则无此种变化, 其中寒武系底部牛蹄塘组炭质板岩 (序号 6) 的 Py-Gc 与前人根据岩样抽提物色谱分析结果完全一致^[1], 碳数范围均为 $C_1 - C_{32}$, 峰型及主峰碳数也基本一致。

表 3 沥青及有关地层岩样热解-色谱分析参数
Table 3 Py-Gc parameters of bitumen and host rocks

序号	编号	岩性	碳数范围	峰形及主峰碳	Pr/Ph	$C_1 - C_5 / C_1^+$	$C_6 - C_{14} / C_1^+$	$C_{14} - C_{18} / C_1^+$	C_{22}^+ / C_1^+	苯+甲苯+二甲苯 / $C_1 +$ 总烃
2	Ye-1	脉状沥青	$C_1 - C_{20}$	双峰后峰 C_{15}	1.60	31.42	10.53	4.20	0.03	17.38
3	H-52	片状沥青	$C_1 - C_{32}$	双峰后峰 C_{17}	1.00	50.10	9.75	2.38	2.08	18.08
4	Pc-1	晶洞沥青	$C_1 - C_{22}$	单峰	1.07	34.75	7.38	1.29	0.13	33.26
5	Fc-1	沥青脉	$C_1 - C_{22}$	单峰	1.50	45.73	15.22	1.79	0.09	6.21
6	Ec-1	ϵ_n 炭质页岩	$C_1 - C_{32}$	双峰后峰 C_{27}	0.67	26.06	11.82	3.22	7.93	4.03
7	Ec-1	ϵ_k 泥质灰岩	$C_1 - C_{33}$	双峰后峰 C_{16}	1.00	48.19	10.61	2.93	3.23	6.77

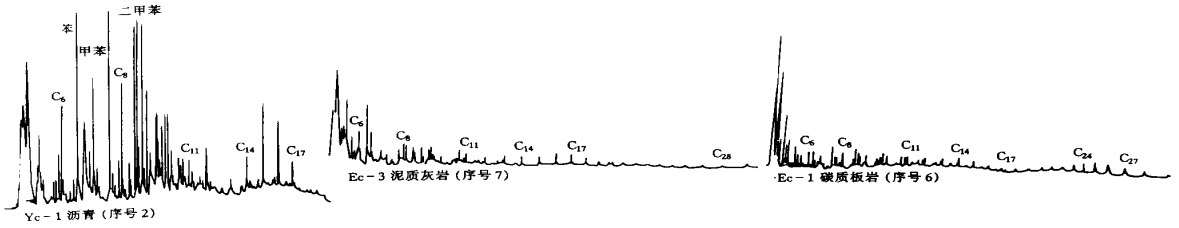


图 1 沥青与地层岩样热解-色谱图

Fig. 1 Py-Gc of bitumen and host rocks

表 4 沥青的稀土元素组成(INAA)

Table 4 REE component of bitumen(INAA)

序号	野外编号	La	Ce	Na	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	(La/Lu) _N	δCe	δEu
1	H-58	1.31	0.55	1.22	3.12	1.58	0.67	0.48	0.21	0.65	0.20	1.70
2	Yc-1	0.305	0.235	0.501	0.064	0.016	0.017	0.049	0.006	5.44	0.29	0.64
4	Pc-1	1.06	2.20	3.37	1.18	0.12	0.42	1.48	0.15	0.76	0.53	0.22

④矿区内两个沥青样(序号 2、3)的 Py-Gc 峰形均表现为双峰型, 前峰强, 后峰弱, 后主峰碳数分别为 C₁₅、C₁₇、C₁₄—C₁₈/C₁⁺ 明显大于 C₂₂/C₁⁺, 矿区外围沥青(序号 3、4)则以前单峰型为主, C₁₄—C₁₈/C₁⁺ 相对较低。牛蹄塘组炭质页岩(序号 6)、清虚洞组下部薄层泥质条带灰岩, 及藻灰岩顶部泥质灰岩(序号 7)的 Py-Gc 亦为双峰型, 前峰强于后峰, 但后主峰碳数有明显区别, 分别为 C₂₇及 C₁₆(图 1), 在这一点上, 后者的特征与矿区两种沥青的特征基本一致。这一特点表明, 矿区中沥青虽然在产状上和碳数范围上有一定的差异, 但其峰型和主峰碳数相近, 并与主岩中的特征一致, 因此, 无论是鳞片状沥青或细脉状沥青, 它们的有机质可能均来源于主岩中的

表 5 沥青的微量元素含量(INAA. 10⁻⁶)

Table 5 Trace element component of bitumen (INAA 10⁻⁶)

序号	样号	Fe/%	Ni	Zn	Sr	Ba	As
1	H-58	0.225	< 6	20 284	148	12	6.8
2	Yc-1	0.018	< 6	2 876	109	13 403	6.6
4	Pc-1	0.040	9	2 050	14	2 666	0.4
5	Fe-1*		2 600	200			

据张爱云光谱分析

泥质灰岩层, 前者为原生—同层型, 是原生沉积的有机质, 在成岩-成矿过程中, 受热演化而排出后在碳酸盐矿物晶间与闪锌矿共生, 成为硫化矿石的一部分。细脉型沥青的有机质仍来自同一层位, 只是在

成矿作用过程中受热流体影响而发生了短距离的迁移, 因而表现出产状和性质的差异。矿区外围沥青的来源与矿区沥青的来源可能不相同, 对于大脉型沥青, 许多研究者认为是与牛蹄塘组炭质板岩有关^[1]。

5 沥青的微量元素组成

沥青的微量元素组成, 与其来源和成因也是密切有关的。部分沥青的分析结果表明(表 4, 图 2), 不同沥青的 REE 总量有明显差异, 但共同具有 Ce 的亏损和轻重稀土分异不明显的特点, 前者表明 REE 的来源与海水沉积作用有关。而从稀土元素

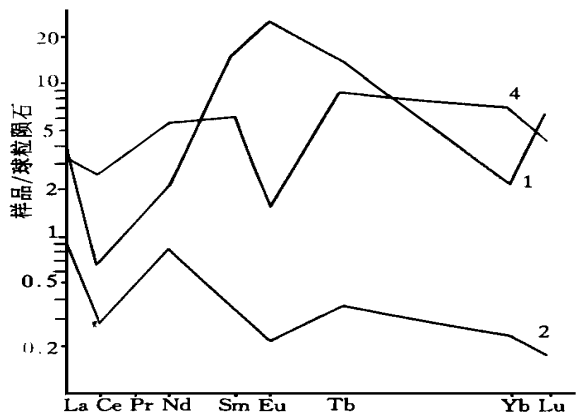


图 2 沥青的稀土元素球粒陨石均化曲线

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of bitumens

的球粒陨石均化曲线中可以看出,同层和后生沥青之间存在明显差别,异地—后生型沥青(序号2、4)的均化曲线相对较平坦,并出现Eu的亏损($\delta Eu < 1$),虽然它们分别为矿区或外围的产物,而原生—同层型(序号1)则具有Eu富集的特点($\delta Eu > 1$),在均化曲线上形成起伏很大的高峰。造成这种差别的原因,可能在于同层沥青未经迁移,因此混入有大量同沉积的粘土物质或其他富含Eu的物质,造成Eu的富集,而异地—后生沥青经过不同程度的迁移,因之在稀土元素组成上出现明显的一致。

沥青的微量元素组成中(表5),不同类型沥青之间也有一定差别。所有的沥青中,由于黄铁矿的普遍存在,Fe的含量一般较高,在同层沥青中尤为显著,Ni、Sr、As、Zn的含量在矿区沥青与外矿区沥青之间有较大差别,其中Sr的高含量可能与主岩有关,而As、Zn的高含量可能与矿化作用有关。同样的,在密苏里东南铅矿区,沥青中Zn的含量也达 $1\ 000 \times 10^{-6}$, Marilos M A 因此认为:这些沥青是在成矿作用中形成的,有机质曾以流体状态与含矿溶液相接触^[5]。Yc-1及Pc-1沥青中,由于与重晶石共生,Ba的含量相对较高,Fc-1沥青中,Ni、Mo、V的含量均较高,被认为是来源于牛蹄塘组底部炭质板岩的有力证据^[1]。

6 结束语

已有的测试分析资料表明,花垣铅锌矿床中的沥青,主要以细微粒状产出,与铅锌矿物共生。沥青的热演化程度较高,相当于脆沥青—2阶段,与矿床成矿温度相适应。它们的微量元素组成中成矿元素相对较高,Py-Gc初步确定其有机质来源与主岩有关,沥青的类型亦属原生—同层型,并认为可能参与成矿作用。至于这些有机质参与成矿的方式?以及是否还有其他来源的有机质组分加入?将在另文中讨论。

本文中多数测试资料均由石油勘探开发科学研究院实验中心承担,中国科学院广州地球化学所刘德汉、卢家烂教授给予帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 张爱云,伍大茂,郭丽娜等.海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义.北京:科学出版社,1987.107~116
- 2 傅家谟,贾蓉芬,刘德汉等.碳酸盐有机地球化学—在石油天然气、煤和层控矿床成因及评价中的应用.北京:科学出版社,1989.77~90,172~193
- 3 Pamell J. Mineral. Deposita, 1988, 23: 191~199
- 4 Macqueen R W, Powell T G. Econ. Geol., 1983, 78: 1~25
- 5 Marikos M A, Laudon R C, Leventhal J S. Econ. Geol., 1986, 81: 1983~1988

Study of Bitumen in the Huayuan Lead—Zinc Deposit

—Organic geochemistry study of MVT Lead—Zinc deposit

Liu Wenjun Zheng Rongcai Li Yuanlin Gao Ling

(Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Abstract

The Huayuan Pb—Zn deposit is one of the large MVT Pb—Zn deposits in western Hunan, which is controlled by the carbonate rock in the Upper part of the Qingxudong Formation of the Lower Cambrian. The host rock is algal limestone, oolite limestone with dark zebra argillaceous limestone of continental margin facies. The bitumen is of frequent occurrence in ores and peripheral Cambrian of mining area. The bitumen fill the intergranular pores or cracks in fine grain or acaly forms and associated with sphalerite or galena in ores. The peripheral bitumen is filling in faults or crystal interatic of quxrz-barite vein. On the basis of analysis and measure: R_0 max, H/C (Atomic ratio), T_{max} °C, Py-Gc, $\delta^{13}C$ 、REE and trace elements. The heat-evolutionary grade of bitumen is higher in mining area which is corresponding with grahamite—II stage and also consistent with mineralization-temperature (rang: 80—200 °C, mean: 135—151 °C). The type of bitumen is syngenetic-identical strata type and the organic matter is possible to come from host rock and participated the mineralization of this deposit.

Key words MVT lead—Zinc deposit bitumen