

湘黔下寒武统黑色岩系有机 成矿地球化学研究

江永宏^{1,2}

(1. 中国地质调查局发展研究中心情报室, 北京 100037; 2. 中国地质大学
地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 通过黑色岩系有机成矿地球化学研究, 证实湘、黔两地镍钼矿床都经历了后生期的构造热变质事件, 贵州遵义的地史上生过油, 可以认为有机质的热成熟过程伴随有机质的热解、流体迁移、生烃、成气、排气、生油等过程。磷块岩的姥胶烷含量 Pr (3.33%) 和植烷含量 (5.84%) 均为最高, 说明其生物成因最为显著。因为 PGE 元素的富集与有机质有关, 不同热演化的成熟度不同, 对应的热演化史也不相同, 故可以认为有机质的芳构化效应导致 PGE 金属元素的超常富集。类似于其他产油地区, 同样具有高饱和烃、低芳烃、高非烃、低沥青质的特征, 说明为石油沥青, 贵州遵义样品的甲基菲比和二甲菲比为最高值, 张家界柑子坪金属富集层的二甲菲比 1.36 为最高值, 也同样说明成熟度最高。

关键词: 湘黔; 下寒武统; 黑色岩系; 有机成矿; 地球化学

中图分类号: P593

文献标识码: A

文章编号: 1009-6248(2013)03-0156-11

The Organic Mineralization Geochemistry Research of the Black-Rock-Series in the Lower Cambrian in Hunan and Guizhou Provinces

JIANG Yong-hong^{1,2}

(1. *The Development and Research Center of the China Geological Survey, Beijing 100037, China*
2. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources,
China University of Geosciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: By virtue of the organic mineralization geochemistry research, this article validates that the deposits in Hunan and Guizhou have undergone epigenetic structural hydrothermal metamorphism events. According to the geo-history in Zunyi of Guizhou province, oil has been produced in this region, thus we can acknowledge that the thermal maturation process of the organic matter was accompanied by the processes of pyrolysis, fluid migration, hydrocarbon production, gas formation, exhausting, and oil formation. The contents of pristane (Pr) and the phytane (Ph) in the phosphorite are the highest, which are 3.33% and 5.84% respectively, indicating the most remarkable biogenesis. Because the enrichment of PGE elements is related to organic matter, there is large discrepancy between the maturity of different thermal evolutions as well as their corresponding thermal evolution history. Consequently, it is believed that the aromatic

收稿日期: 2013-03-18; **修回日期:** 2013-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (40073012), 国家重点基础研究发展规划 (G1998040800) 和国土资源大调查 (199910200264, 20001020223023, 200313000068-02) 项目资助

作者简介: 江永宏 (1973-), 男, 副研究员, 中国地质大学 (北京) 博士, 中国矿物岩石地球化学学会会员, 现主要从事地质调查、矿床成因矿物学与生命成因矿物学研究。E-mail: jackykat@sina.com

structure effect of the organic matter will lead to the abnormal enrichment of the PGE metal elements. Similar to other oilfields, the study area boasts the same typical characteristics of high saturation hydrocarbon, low aromatic hydrocarbon, high non-hydrocarbon and low bitumen, indicating that the ore bed is oil bitumen. In addition, the methyl phenanthrene rate and dimethyl phenanthrene rate in the sample from Zunyi of Guizhou is the highest, while the dimethyl phenanthrene rate as 1.36 of the metal enrichment bed in Ganziping of Zhangjiajie, Hunan province is also the highest, confirming that both oilfields are of highest maturity.

Key words: Hunan and Guizhou; lower Cambrian; black-rock-series; organic mineralization; geochemistry

1 简介

在湘、黔地区张家界、遵义一带分布有黑色岩系型 Ni-Mo-铂族元素矿床。该类矿床反映了海盆边缘陆棚带还原相的特征, 根据沉积时代、沉积建造及矿床特征的不同, 可划分为下古生界寒武系底部黑色页岩层中多元素组合矿床亚类型及中生界含铜砂岩矿床亚类型。富含具“双峰特征”的多元素组合和黑色岩系型矿床。湘、黔地区张家界、遵义一带下寒武统底部牛蹄塘组, 被认为是一重要的界线事件层, 又被称为“多元素富集层”。科学家们对发生在黑色岩系地区缺氧事件的存在、有机碳、黄铁矿的含量进行了研究, 还特别探讨了 V、Ni、Mo 与有机质演化的关系(包正湘等, 1988; 范德廉等, 1973, 1987; 李任伟等, 1999; 夏学惠, 1994; 叶杰等, 2000; Farrington, J. W. et al. 1988; Radke, M. et al, 1982; Meyers P. A. et al, 1992; Monson B. et al. 1992; Ulrich E. O. et al, 1991)。“黑色岩系”的概念由范德廉首次使用(范德廉等, 1973), 黑色岩系是含硫化物和有机质较高的($C_{\text{有机}} \geq 1\%$)暗色泥质岩、硅岩、碳酸盐岩组合(范德廉等, 1987)。有机质含量较高是黑色岩系的主要特点, 生物及生物地球化学作用对它的形成起着重要作用。进入沉积物中的有机质可由微生物的作用而转化为 CO_2 和甲烷, 或被细菌转化为其他生物化合物。关于湘、黔地区有机质的成矿作用研究很少, 因此笔者对黑色岩系中 Ni-Mo 矿床的有机地球化学和生物成矿作用, 采用碳沥青、氯仿沥青“A”及族组成、全岩有机碳含量、生物标记物含量、镜质体反射率等进行研究, 揭示它的生物、生物地球化学意义、区域古油藏的前景和规模, 其对本地区有机成矿地球化学研究将有重要意义。

2 研究区黑色岩系地质概况

黑色岩系型矿床一般规模较大, 我国南方赋存大—超大规模矿床的黑色岩系分布于 9 个纪级单位的 13 个含矿层位中, 共形成了 4 个超大型矿床和 6 个大-中型矿床密集成矿区。根据盆地流体在黑色岩系型矿床成矿演化的阶段性, 可以将其矿床的形成划分为: 沉积期和成岩期。前者可形成大-超大型锰、磷、重晶石矿床, 成岩期可能形成大-超大型金、银、铅锌、铋、锡多金属矿床(许靖华等, 1986)。

根据研究, 寒武系烃源岩的主生烃期一般在奥陶纪—志留纪期间沉积。一般意义上的晚期生烃主要发生在志留系—奥陶系厚度薄的早古生代台地区, 且古生代至中生代长期抬升暴露, 中生代长期抬升暴露, 中生代晚期、新生代才急剧下沉的地区(陈安定等, 2006)。随着以色谱技术为主的分析手段引入地球化学领域, 极大地推动了地质体中微量可溶有机质和生物成矿作用的研究。

在扬子地块的湘黔川鄂古拗陷区东南侧, 江南古陆西缘和东部, 扬子地块的滇东褶皱带, 四川盆地边缘和昆仑-秦岭构造过渡带等, 下寒武统黑色岩系发育, 为含有机碳较高(一般为 5%, 高达 20%)的硅、泥质岩石, 是磷块岩矿床和镍、钼、钒、硒、REE、PGE 共生矿床成矿的有利沉积环境。湖南镍钼矿区位于扬子地块湘黔川鄂古拗陷区的东南侧, 主要分布在天门山-黄洞复式向斜的两翼。贵州镍钼矿区位于贵州北部由下寒武统形成翼部的松林穹窿构造西北翼, 此穹窿处于北东向延伸的松林-岩孔弧形构造的北段, 区域上属上扬子陆块东部, 黔中隆起东北侧的娄山褶皱带。湘黔地区黑色岩系及其金属元素矿化经历了沉积期、成岩期、后生期和表生期等多期作用。其中, 沉积期包

括早期的粗粒硫化物阶段和晚期的细粒硫化物阶段；成岩期包括结核形成阶段和显微脉状硫化物方解石阶段；后生期主要有含碳沥青石英方解石阶段；表生期为金属氧化物形成阶段（江永宏，2004；李胜荣，1994）。

笔者选取湖南张家界三岔、柑子坪和贵州遵义中南村的黑色岩系样品（SC01、SC02、ZN11、ZN07、ZN02、ZN03、ZN10、GZP03），进行饱和烃色谱-质谱分析。与石油有关的有机质分别是腐殖酸、低成熟干酪根、有机羧酸、高成熟干酪根、沥青、甲烷气和石墨。有机质丰度是生烃的物质基础，有机质母质类型则是决定生烃效率的关键，但目前本地区有机质的研究资料很少。根据对油气勘探的最近研究，在贵州的黄平断凹褶断带地区发育油藏，油气出现于震旦系、寒武系、奥陶系、志留系等 12 个地层，视厚度总共大于 3 590 m，并具有很好的成油远景（庄汉平等，1997）。

前人对贵州地区石油储量的计算，有 2 种意见：① 麻江古油藏、瓮安古油藏、铜仁-万山古油

藏及丹寨古油藏累计总生油量为 $2\,314.9 \times 10^8\text{ t}$ （陈安定，2005）。② 根据生油量估算古油藏的原始石油储量（采用有机碳体积成因法，实测泥岩平均比重为 2.6，碳酸盐岩平均比重为 2.75，有机碳恢复系数采用 2%，有机碳的烃转化系数采用 5%），下寒武统为 $484.9 \times 10^8\text{ t}$ ，红花园组为 $2.2 \times 10^8\text{ t}$ 。翁项群为 $8.9 \times 10^8\text{ t}$ 。古油藏的原始石油储量超过 $16 \times 10^8\text{ t}$ ，如此巨大的石油储量，翁项群和红花园组是无法提供其油源的，只有下寒武统才可为本区当之无愧的主力生油层（韩世庆等，1982）。

3 实验方法及结果

3.1 碳沥青

碳沥青是石油裂解的产物，组成有饱和烃、芳烃、非烃、沥青质等，对研究区碳沥青饱和烃、芳烃的研究发现，碳沥青有以下特点：①从表 1 可见，本区沥青饱和烃与芳烃之比值都大于 1，金属

表 1 湘黔黑色岩系及一些矿石中氯仿沥青“A”及族组成分析

Tab. 1 The content and group components of chloroform bitumen A in the black rock series and other special ores

样品号	岩 性	样品采集地	采样层位	有机质 (%)	氯仿沥青 “A”(%)	氯仿沥青“A”组成(%)				w (饱) / w (芳)
						饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	
SC01	磷块岩	湖南张家界三岔	元古宙板溪群	—	0.0 020	43.17	2.32	43.21	11.30	18.61
SC02	硅质岩	湖南张家界三岔	元古宙板溪群	—	0.0 040	56.56	2.93	35.12	5.39	19.30
ZN11	黑色页岩	贵州遵义中南村	下寒武统牛蹄塘组	—	0.0 061	30.64	1.26	52.15	15.95	24.32
ZN02	富硫化物黑色页岩	贵州遵义中南村	下寒武统牛蹄塘组	0.28	0.0 040	35.90	1.19	43.24	19.67	30.17
ZN03	富硫化物黑色页岩	贵州遵义中南村	下寒武统牛蹄塘组	—	0.0 045	46.74	1.95	41.57	9.74	23.97
ZN07	富硫化物黑色页岩	贵州遵义中南村	下寒武统牛蹄塘组	—	0.0 293	20.44	2.58	65.01	11.97	7.92
ZN10	富硫化物黑色页岩	贵州遵义中南村	下寒武统牛蹄塘组	6.61	0.0 035	33.33	1.07	52.54	13.06	31.15
GZP03	富硫化物黑色页岩	湖南张家界柑子坪	下寒武统牛蹄塘组	—	0.0 044	40.86	1.04	48.47	9.63	39.29
g-02 ¹	鲕状黄铁矿矿石	河北东部高板河	元古宇高于庄	1.43	0.0 184	13.71	10.74	57.59	17.95	1.28
g7-13 ¹	鲕状黄铁矿矿石	河北东部高板	元古宇高于庄	2.59	0.0 196	25.96	9.46	35.45	29.11	2.74
G22 ²	硅质页岩	湖南张家界柑子坪	元古宙板地溪群	2.6	0.0 186	20.76	4.50	55.50	19.23	4.61
G14 ²	黑色页岩	湖南张家界柑子坪	下寒武统牛蹄塘组	11.98	0.0 056	26.70	7.13	60.44	5.74	3.74
D7 ²	黑色页岩	湖南张家界大庸	下寒武统牛蹄塘组	11.54	0.0 163	15.29	1.04	65.21	18.45	14.70
D10 ²	重晶石岩	湖南张家界大庸	下寒武统牛蹄塘组	1.89	0.0 114	27.87	3.55	48.11	20.50	7.85
G12 ²	磷结核	湖南张家界柑子坪	下寒武统牛蹄塘组	0.32	0.0 072	22.66	2.47	47.40	27.46	9.17

注：SC01—G12 为样品编号；上标为 1 的为来自于夏学惠等（1999）的数据；上标为 2 的为来自于吴朝东等（1999）的数据；没有上标的来自于笔者研究，测试者为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孟建华，2003。

富集层为 7.92~39.29，平均值为 26.5，磷块岩为 18.61，硅质岩为 19.30，黑色页岩为 24.32。②从表 1 可见，本次研究的碳沥青饱和烃为 20.44%~56.56%，芳烃为 1.04%~2.93%，饱芳比为 7.92~39.29，相对于华北地块硫化物矿床中单纯的鲕状黄铁矿矿石饱芳比 1.28~2.74（夏学惠等，1999），遵义下寒武统中的饱芳比 3.74~14.70（吴朝东，1999），为高饱芳比。③从表 1 可见，本区碳沥青族具有高饱和烃、低芳烃、高非烃、低沥青质的特征。前人研究表明，贵州地区碳沥青饱和烃为 16.95%~55.15%，芳烃为 0.87%~1.02%，饱芳比为 16.62~70.71，无疑属于石油沥青（韩世庆等，1982），所以本区的沥青被定义为石油沥青是合适的。

3.2 抽提实验与氯仿沥青“A”及族组成分析

通过对可溶有机质的提取，以氯仿作溶剂，用索氏抽提器连续抽提 72 h 以上，可进行氯仿沥青“A”及族组成研究，可分析烃源岩母质类型，比较地史生油过程。用索氏抽提器进行抽提实验。湖南张家界三叉、柑子坪、贵州遵义中南村采集磷块岩、硅岩、黑色页岩、富金属黑色页岩（金属富集层）共 8 块样品，各称重 200 g。

由表 1 可见，有机质成矿作用导致有机碳和氯仿沥青 A 含量降低。这是由于有机质和石油成矿的化学反应消耗了有机碳和氯仿沥青 A 造成的。从图 1 可见，饱和烃含量在黑色页岩及矿化黑色岩系中最低，为 20.44%~46.74%，而硅质岩中最高，可达 56.56%。所有本区样品中，芳烃含量为 1.04%~2.93%，远远低于通常含油层位中的 12%~28%，应与海相浮游生物类型有关。根据其有机碳含量>2%，认为是优质烃源岩，在地质历史时期生过油，大量生气，有机碳进入准变质阶段，石墨化趋势明显，或者说强烈的芳构化效应改变了岩性有机质，同时有机质的损耗又从另外一方面导致 PGE 元素的再次富集。可以说，这些矿床形成的时代与成矿序列、构造活动、岩浆作用、生物的繁衍及有机质有明显的相关性，具有强烈的层控特征。

3.3 芳烃气相色谱分析

甲基化芳烃和硫环芳烃中的各种异构体比值可被作为成熟度指标，在一些油田的研究中作为成熟度参数，显然等同于或优于镜质体反射率（赵泽恒

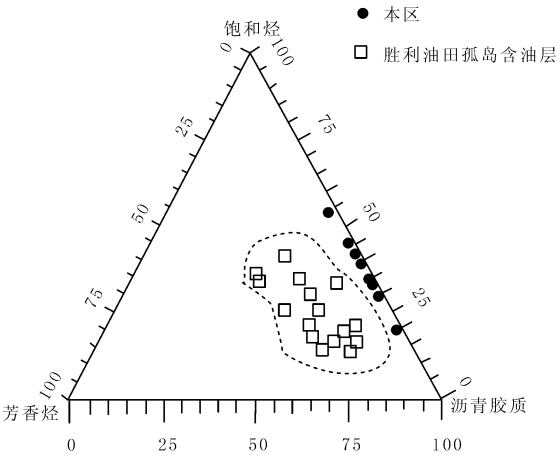


图 1 湘黔黑色岩系与胜利油田
孤南凹陷族组成对比三角图

Fig. 1 The triangular diagram of the group components in the black rock series in Hunan and Guizhou in contrast with Gunan Oilfield Depression, Shengli Oilfield

[胜利油田资料来源于中国地质大学（北京）能源系孤岛课题组]

等，2007；K. E. 彼得斯等，1995；Pottmann W, et al. , 1998)。遵义富硫钼矿黑色页岩的甲基菲比 4.50 为最高值，为次高值磷块岩的近 2 倍，富硫钼矿黑色页岩的二甲基菲比 0.78 最高，可见矿化过程中菲含量增高。在热演化过程中，菲系列甲基化、甲基重排及脱甲基化作用主要受热力学控制，热力学不稳定的 α 位取代其向较稳定的 β 位迁移，即具有 β 位取代的异构体的相对浓度增加。贵州遵义富硫钼矿黑色页岩（ZN10）的甲基菲比 4.50 为最高值，二甲基菲比 0.78 也同样接近最高，可见矿化过程中菲含量增高。张家界柑子坪金属富集层的二甲基菲比 1.36 为最高值，同样说明成熟度最高。贵州遵义富硫钼矿黑色页岩样品（ZN10）的 Pt、Pd、Os 含量为最高，富黄铁矿黑色页岩（ZN02、ZN03）的 Pt、Pd、Os 最低，说明黄铁矿和硫钼矿有不同的成熟度环境，可认为石油成矿过程中不仅生物标志物被消耗，而且贵金属元素矿化与有机质化学稳定性有关，甲基菲比最高值说明有机质损耗也为最高值。贵州遵义其他样品的甲基菲比值均约低于 2.0，为次高值磷块岩的近 2 倍，同样反映石油成矿过程包含有机质损耗。其余样品的甲基菲比、二甲基菲比变化范围分别是

1.33~2.33, 0.38~0.78, 说明经历了不同程度的金属和铂族元素矿化, 铂族元素矿化过程与生烃过程同时期, 同样经历了沉积后再生改造和后生期次的热变质改造 (表 2、表 3)。

表 2 湘黔地区黑色岩系芳烃气相色谱分析表

Tab. 2 Gas chromatography of aromatic hydrocarbons in the black rock series of Hunan and Guizhou Provinces

编号	SC01	SC02	ZN11	ZN02	ZN03	ZN07	ZN10	GZP03
产地	张家界	张家界	遵义	遵义	遵义	遵义	遵义	张家界
岩性	磷块岩	硅质岩	黑色页岩	富黄铁矿 黑色页岩		富硫化物 黑色页岩	富硫钼矿 黑色页岩	富硫化物 黑色页岩
甲基菲比	2.33	2.00	2.00	2.00	2.13	1.33	4.50	2.00
二甲基菲比	0.75	0.38	0.66	0.41	0.38	0.40	0.78	1.36
甲基菲指数	0.33	0.53	0.31	0.38	0.33	0.20	0.48	0.31
二甲基菲指数	0.42	0.64	0.46	0.33	0.32	0.20	0.69	0.41

注: SC01—GZP03 为样品号, 测试者为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有机地化室蔡冰, 2003。

表 3 湘黔地区黑色岩系铂族元素含量与总有机碳含量 (C_{org}) 相关性一览表

Tab. 3 The correlations between the PGE contents and C_{org} in the black rock series in Hunan and Guizhou Provinces

编号	1	2	3	4	5	6	7
样品号	ZN02	ZN03-1C	ZN03-3S	ZN10	GZP-4-2-1C	SC04-2C	SC20-2C
产地	遵义	遵义	遵义	遵义	张家界	张家界	张家界
C _{org} (%)	0.28	4.95	0.35	6.61	11.90	14.61	17.01
Ru (10 ⁻⁹)	2.8	0.63	0.37	4.98	2.63	6.71	3.39
Rh (10 ⁻⁹)	0.24	0.18	0.18	1.78	0.36	0.92	1.74
Ir (10 ⁻⁹)	2.47	0.89	1.11	2.71	1.05	1.23	1.15
Pt (10 ⁻⁹)	8.66	4.6	11.76	84.96	10.59	46.43	67.55
Pd (10 ⁻⁹)	6.69	13.704	5.856	180.02	22.848	79.956	84.684
Os (10 ⁻⁹)	—	—	—	77.77	—	—	—
(Pt+Pd)/(Ru+Rh+Ir)	2.79	10.77	10.61	27.98	8.28	14.26	24.24
ΣPGE *	20.86	20.004	19.276	274.45	37.478	135.246	158.514

注: ZN02—SC20-2C 为样品号, 测试者: 总有机碳含量 (C_{org}) ——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有机地化室马文玲, 2003; 铂族元素含量——中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心, 1999。ΣPGE * 为铂族元素含量总和, 因便于笔者比较, 未计算 Os。

3.4 饱和烃气相色谱分析

$\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$, 即一组色谱峰中, 大于 C₂₁ 以前烃的质量分数总和与 C₂₂ 以后烃的质量分数总和之比, 是碳数范围和分布曲线的具体描述, 它是一个有机质丰度、母质类型和演化程度的综合参数。从表 4、图 2、图 3 可以看出, C₂₁₋/C₂₂₊ 和 C (21+22) /C (28+29) 值的分布范围分别是 0.17~0.28、1.04~2.56。其中, 硅质岩的 C (21+22) /C (28+29) 值最高, 为 2.56, 磷块岩的 C (21+22) /C (28+29) 值最低, 为 1.04。对研

究区黑色岩系而言, 参与成矿的有机质主要来源于菌藻类等低等生物, 但也有部分高等植物的加入 (成岩后期), 致使样品轻烃组分减少, 重烃组分增加, 造成高主峰碳、 $\Sigma C_{21-} / \Sigma C_{22+}$ 值和 $(nC_{21} + nC_{22}) / (nC_{28} + nC_{29})$ 值较小的非正常情况出现。正烷烃成熟度 CPI 值在 1.15~1.29, 说明演化程度较高, 而奇偶优势值 OEP 值在 1.06~1.19, 比硅质页岩、磷结核的数据 (分别为 2.48、1.72) 要低, 很接近 1, 说明演化程度很高 (吴朝东, 1999; 赵泽恒等, 2007)。类异戊间二烯烷烃/

表 4 湘黔地区黑色岩系饱和烃气相色谱分析

Tab. 4 Gas chromatography of saturated hydrocarbon gas chromatography in the black rock series of Hunan and Guizhou Provinces

编号	SC01	SC02	ZN11	ZN02	ZN03	ZN07	ZN10	GZP03
产地	张家界	张家界	遵义	遵义	遵义	遵义	遵义	张家界
岩性	磷块岩	硅质岩	黑色页岩	富黄铁矿 黑色页岩		金属富 集层	富硫铜矿 黑色页岩	金属富 集层
碳数范围	C14~C33	C13~C33	C14~C33	C14~C33	C13~C35	C13~C33	C14~C33	C13~C33
主峰碳数	C24	C23	C24	C25	C25	C25	C24	C23
C21-/C22+	0.17	0.27	0.28	0.16	0.20	0.26	0.20	0.23
C (21+22) / C (28+29)	1.04	2.56	1.62	1.04	1.16	1.18	1.55	1.75
Pr	3.33	1.28	1.59	0.31	2.57	1.69	1.04	1.40
Ph	5.84	1.85	2.73	0.42	3.95	1.96	1.72	1.66
Pr/Ph	0.57	0.68	0.58	0.74	0.65	0.86	0.60	0.84
Pr/nC17	0.42	0.68	0.38	0.46	0.40	0.36	0.45	0.46
Ph/nC18	0.43	0.67	0.44	0.38	0.37	0.34	0.48	0.54
CPI	1.15	1.24	1.18	1.23	1.23	1.23	1.27	1.29
OEP	1.07	1.21	1.06	1.12	1.11	1.12	1.07	1.19

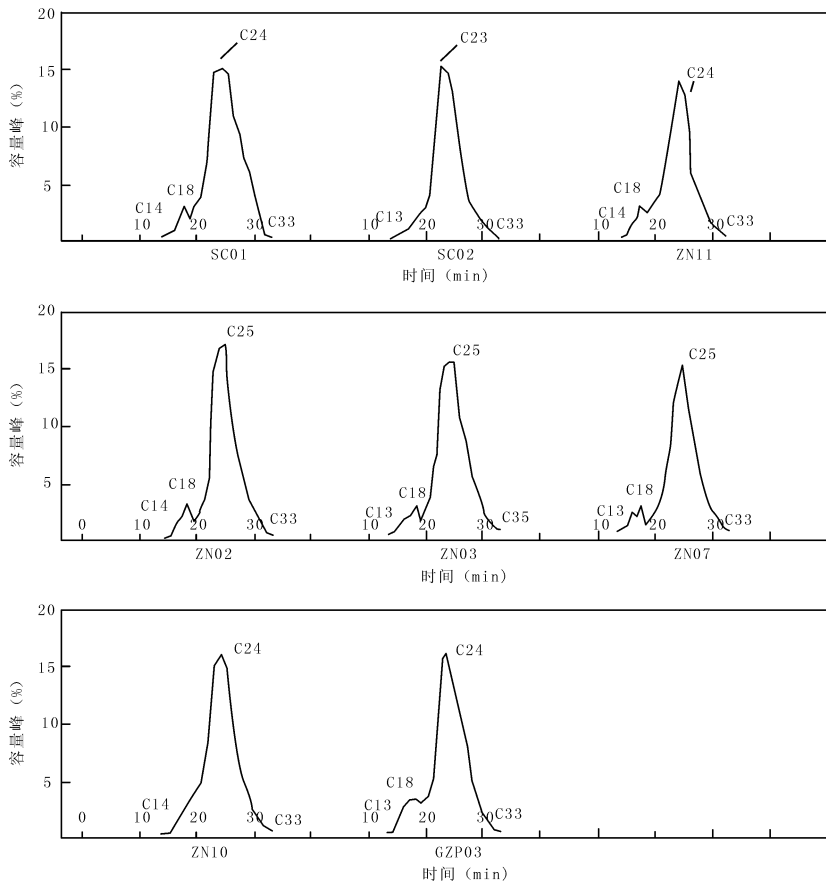


图 2 湘黔地区黑色岩系饱和烃气相色谱分析碳数分布图

Fig. 2 The carbon number distribution in saturated hydrocarbon gas chromatography of black rock series of Hunan and Guizhou Provinces

SC01. 磷块岩；SC02. 硅质岩；ZN11. 黑色页岩；ZN02. 富黄铁矿；ZN03. 黑色页岩；ZN07. 金属富集层；ZN10. 富硫铜矿黑色页岩；GZP03. 金属富集层

(测试者：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有机地化室蔡冰，2003)

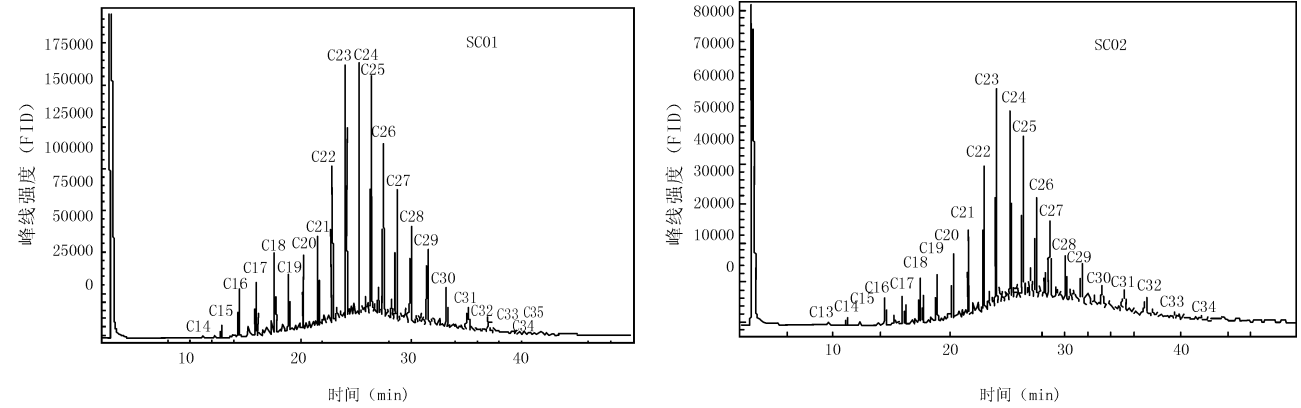


图3 湖南张家界三岔磷块岩饱和烃气相色谱分析(样品号 SC01 SC02)

Fig. 3 Gas chromatography of saturated hydrocarbons in phosphorite from Sancha of Zhangjiajie, Hunnan province (Sample No. : SC01, SC02)

(样品分别为湖南张家界三岔磷块岩(SC01)、张家界三岔硅质岩(SC02)。测试者: 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有机地化室蔡冰, 2003)

正烷烃比值 $Pr/nC17$ 和 $Ph/nC18$ 作为两个运移参数, 因为埋藏在地层中的有机质, 在运移过程中这些组分均按比例丢失, 其比值保持不变。以湖南张家界硅质岩的最高, 分别为 0.68 和 0.67, 这是反映硅质岩的成熟度最低, 而贵州遵义金属富集层的最低, 分别为 0.36、0.34, 反映了成熟度最高, 随演化程度加深, 这两个比值逐步变小。碳数范围分布较窄, 多分布在 $C13 \sim C33$, 主峰碳为 $C23$ 、 $C24$ 、 $C25$, 比例为 $1:4:3$, 总体曲线无奇偶优势, 不同分子量范围的碳数相似分布的特征反映它们可能有相同的来源; 除了湖南张家界三岔的硅质岩、贵州遵义中南村的富硫钼矿黑色页岩外, 所有样品均出现 $C18$ 的弱峰。正烷烃分布曲线以单峰为主, 后高峰形较多。磷块岩的姥胶烷含量 Pr 和植烷含量均为最高, 分别为 3.33、5.84。在大片碳酸盐岩展布的南方地区, 雪峰山两侧的古生界尤其下古生界, 成油条件最好。

3.5 饱和烃色谱-质谱分析

(1) 图 4 曲线上来自贵州遵义的 ZN02、ZN10 样品, 比较排号为 21、22 的甾烷峰数, 21 甾烷峰数 < 22 甾烷峰数; 而湖南张家界 SC02、GZP03 样品, 21 甾烷峰数 > 22 甾烷峰数。曲线上来自贵州遵义的 ZN02、ZN10 样品, 18α 三降藿烷 (Ts) = 17α 三降藿烷 (Tm), 而湖南张家界 SC02、GZP03 样品, 18α 三降藿烷 (Ts) $> 17\alpha$ 三降藿烷 (Tm)。从图 4 可见, 贵州遵义的 ZN02 样品曲线上出现奥利烷, 所有湖南、贵州样品中都出现 $C27$

重排甾烷、 $C28$ 重排麦角甾烷、 $C27$ 甾烷、 $C29$ 重排甾烷、 $C28$ 甾烷和 $C29$ 甾烷的质谱百分数。

(2) 湖南张家界、贵州遵义样品中都分别出现 $17\alpha\beta$ 升藿烷 $22S$ 、伽玛蜡烷、 $17\alpha\beta$ 升藿烷 $22R$ 。排号为 24 的甾烷峰数, 湖南张家界硅质岩样品的 $SC02 > ZN02$ 、 $ZN10$ 、 $GZP03$, 说明区分硅质岩和含金属黑色页岩的成烃有意义, 黑色岩系可能来源于浅陆棚海。比较样品 SC02 的排号为 28 甾烷峰数, 湖南张家界硅质岩样品的 SC02 明显强于 $ZN02$ 、 $ZN10$ 、 $GZP03$ 。比较排号为 29 甾烷峰数, $ZN02$ 、 $ZN10$ 明显弱于 SC02、 $GZP03$, 说明利用此峰数区分来源于湖南、贵州两地的烃源岩是可行的。

(3) 姥鲛烷/植烷 (Pr/Ph), 一种类异戊间二烯化合物, 一直用来表示母质沉积的氧化还原电位, $Pr/Ph < 1$, 表示缺氧的沉积作用; $Pr/Ph > 1$, 表示较氧化的条件。笔者研究表明, Pr/Ph 介于 0.60~0.84 (表 5), 低的 Pr/Ph 表明缺氧的超盐度环境。

(4) 从表 5 可见, 贵州样品 ($ZN02$ 、 $ZN10$) 的 $C29S/S+R$ 和 $C29\alpha\alpha/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 均大于湖南样品 ($SC02$ 、 $GZP03$), 分别为 0.530~0.555 和 0.759~0.760。 $C29\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 作为判断原油成熟度的有效指标, 通常将其 35% 定义为进入生油高峰的界线。笔者研究地区的样品的 $C29\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ 介于 0.240~0.281。同时根据 $C27$ 、 $C28$ 、 $C29$ 甾烷是很重要的参数, 可以判断有机质的类型,

表 5 湘黔地区黑色岩系饱和烃色谱-质谱分析表

Tab. 5 The GC-MS analysis of saturated hydrocarbons in the black shales of Hunan and Guizhou Provinces

样 号	岩 性	Pr/Ph	C29S/S+R	C29 $\beta\beta$ / ($\alpha\alpha$ + $\beta\beta$)	C29 $\alpha\alpha$ / ($\alpha\alpha$ + $\beta\beta$)
SC02	硅质岩	0.68	0.338	0.272	0.728
GZP03	富硫化物黑色页岩	0.84	0.362	0.281	0.719
ZN02	富硫化物黑色页岩	0.74	0.555	0.241	0.759
ZN10	富硫化物黑色页岩	0.60	0.530	0.240	0.760

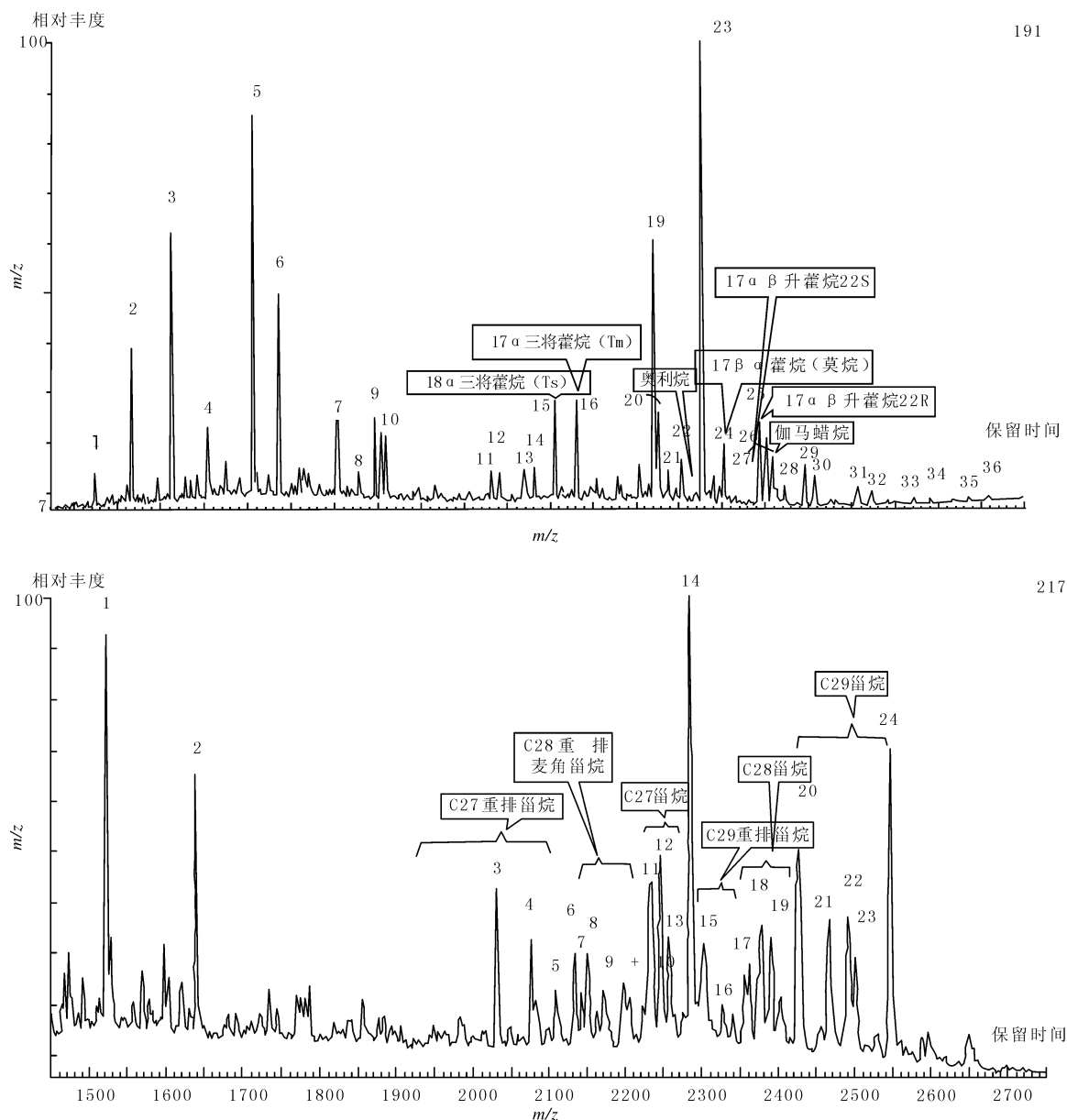


图 4 贵州遵义中南村含金属黑色页岩饱和烃色谱-质谱分析图 (样品号 ZN02)

Fig. 4 GC-MS analysis on saturated hydrocarbons of metalliferous black shale at Zhongnancun of Zunyi city, Guizhou province (Sample No. : ZN02)

(测试者：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色谱质谱室任冬苓，2003)

而 $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 的 3 个门槛数值 (0.2、0.35、0.70) 分别代表未熟、低熟和成熟, 可以判断石油演化的成熟度类型, 因此本区属于未成熟。

(5) 从图 5 可知, 所有湖南张家界三岔、柑子坪的样品和贵州遵义中南村的样品虽然来自于不同的采样地点, 但均反映了生物类型为以浮游生物为

主。本区 Ni-Mo 富集层的稀土配分模式具有明显的正 Eu 异常与正 Y 异常, 热水沉积形成的硅质岩与硫化物其 REE 配分模式具有明显的 Eu 的正异常, 热水作用是引起海水沉积物 Eu 正异常的主要原因 (曹双林等, 2004)。在 Zn-Ni-Co 水成沉积-热水沉积判别图解上, 牛蹄塘组更多的显示了热水

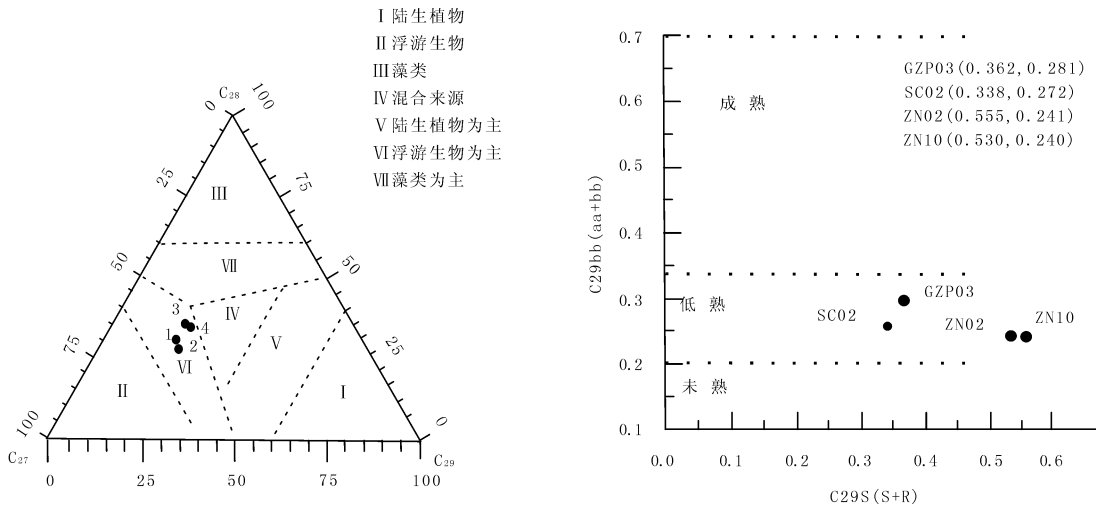


图 5 C27、C28、C29 甾烷有机质类型分布和烃源岩成熟度分区图
Fig. 5 The triangular diagram of sterane organic type (C27, C28, C29) and the plot of maturity distribution of source rock

沉积的特征 (杨卫东等, 1997)。

4 结论

(1) 所有湖南张家界三叉、柑子坪的样品和贵州遵义中南村的样品来自于相距 400 km 不同的采样地点, 总共有磷块岩、黑色页岩、硅质岩、富硫化物黑色页岩 4 种岩性, 通过比较硅质岩、富硫化物黑色页岩两种岩性, 在烃源岩成熟度分区图上, 反映了均为低熟的生成环境。对于 C29 甾烷的 $20S/20(S+R)$ 而言, 通常 C29 甾烷的异构化系数是判断原油成熟度的有效指标, 因为 40% 通常被定为生油高峰期的界线, 贵州遵义的 ZN02 和 ZN10 的 $C_{29}S/S+R$ 明显大于湖南张家界样品 SC02 和 GZP03, 所以据贵州遵义中南村样品的情况, 可判断该地区在地史上生过油, 并且经历了生油高峰期。贵州遵义中南村金属富集层的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 最低, 分别为 0.36、0.34, 而湖南张家界柑子坪金属富集层的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 分

别为 0.46、0.54, 反映了湖南张家界有机质成熟度要比贵州遵义的低 (江永宏, 2004)。

(2) 古油藏的原始石油储量超过 16×10^8 t, 反映湖南贵州下寒武统黑色岩系有机质丰度高, 属生油岩, 且为腐泥型和混合型生油岩, 以腐泥型为主。通过生油岩的全有机碳分析, 可以判断岩石有机质成熟度, 重建古地温和热历史。本区的黑色岩系可分为古海水正常沉积与古热水喷流沉积两大类。以泥质磷块岩为代表的古海水沉积, 以及含碳酸盐泥质硅岩、重晶石矿层和富硫化物黑色页岩为代表的古热水喷流沉积。杨卫东等 (1997) 曾对滇东梅树村期含磷岩系碳酸盐岩、硅质岩、磷块岩进行分析研究, 得出该区域早寒武世成磷期的古海水温度比现代海水要高得多, 达 $50 \sim 60^\circ\text{C}$, 与本区不同。本区水深变化在 $100 \sim 300$ m。50~100 m, 相应温度为 $37 \sim 47^\circ\text{C}$ 。250 m 以内, 相应温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 。300 m 以内, 相应温度为 $115 \sim 185^\circ\text{C}$ 。温度越高, 水越深, 可能代表着卤水沉积热液类型。硅质岩、富硫化物黑色页岩 (金属富集层)、

重晶石生成于微碱性的介质环境。而磷块岩生成于微酸性-微碱性的介质环境。

参考文献 (References):

包正湘, 陈延福, 湘西北石煤地质及煤质特征[J]. 湖南地质, 1988, 7 (3): 42-496.

Bao Zhenxiang, Chen Yanfu. Geology and quality of stone coal in northwestern mountain [J]. Hunan Geology, 1988, 1988, 7 (3): 42-49.

范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 等. 某地下寒武含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点[J]. 地球化学, 1973, 3: 143-1636.

Fan Delian, Yang Xiuzhen, Wang Lianfang, et al. Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum multielement bearing lower Cambrian black shale from a certain district in South China [J]. Geochimica, 1973, 3: 143-163.

范德廉, 叶杰, 杨瑞英, 等. 扬子地台前寒武/寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用[J]. 沉积学报, 1987, 5 (3): 81-956.

Fan Delian, Ye Jie, Yang Ruiying, et al., The geological events and ore mineralization nearby the Precambrian-Cambrian boundary in Yangtze platform [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1987, 5 (3): 81-95.

李任伟, 卢家烂, 张淑坤, 等. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成[J]. 中国科学 (D辑), 1999, 29 (4): 351-3576.

Li Renwei, Lu Jialan, Zhang Shukun, et al., The organic carbon isotope constitution of the Sinian and early Cambrian black shale [J]. Science in China (D edition), 1999, 29 (4): 351-357.

夏学惠. 河北高板河铅锌硫铁矿矿床黄铁矿生物组构与微生物成矿初探[J]. 矿物岩石, 1994, 14 (1): 83-896.

Xia Xuehui. Microorganic mineralization with reference of the biotextures of metallic sulfides from Gaoban deposit, Hebei [J]. Journal of mineralogy and petrology, 1994, 14 (1): 83-89.

叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19 (2): 95-101.

Ye Jie, Fan Delian. Characteristics and mineralization of ore

deposits related to black shale series [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2000, 19 (2): 95-101.

许靖华, H. 奥伯京斯利, 高计元, 等. 寒武纪生物爆发前的死劫难海洋[J]. 地质科学, 1986, (1): 1-6.

Xu Jinghua, H. Oberhansli, Gao Jiyuan, et al. Strangelove ocean before the Cambrian explosion [J]. Chinese Journal of Geology, 1986, (1): 1-6.

陈安定, 刘德良. 寒武系烃源古油藏油裂解气特征及成藏条件[J]. 海相油气地质, 2006, 11 (2): 41-46.

Chen Anding, Liu Deliang. Geochemical characteristics and geological condition of Cambrian oil-cracking gas in paleoreservoir [J]. Marine Origin petroleum geology, 2006, 11 (2): 41-46.

江永宏. 湘、黔下寒武统黑色岩系富贵金属镍钼矿床成因矿物学[R]. 北京: 中国地质大学博士论文, 2004.

Jiang Yonghong. The genetic mineralogy of the Black-rock-series-type Ni-Mo deposits in the lower Cambrian of Hunan and Guizhou provinces [R]. PhD dissertation of the China university of geosciences, Beijing, 2004.

李胜荣. 湘、黔地区下寒武统黑色岩系金银铂族元素地球化学研究[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所 (博士后科研论文), 1994.

Li Shengrong. The elemental geochemistry research of the gold, silver and platinum group series in the lower Cambrian of Hunan and Guizhou areas [R]. Geochemistry research institute of the China Academy of Science (Postdoctoral scientific thesis), Guiyang: 1994.

庄汉平, 卢家烂, 温汉捷, 等. 热液成矿流体中的有机物质[J]. 地质地球化学, 1997, (1): 85-91.

Zhuang Hanping, Lu Jialan, Wen Hanjie, et al., Organic matter in hydrothermal ore-forming fluid [J]. Geology-Geochemistry, 1997, 1: 85-91.

陈安定. 海相“有效烃源岩”定义及丰度下限问题讨论[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32 (2): 23-25.

Chen Anding. Definition and abundance threshold of marine source rocks developed in south China [J]. Petroleum exploration and development, 2005, 32 (2): 23-25.

韩世庆, 王守德, 胡惟元. 黔东南江古油藏的发现及其地质意义[J]. 石油与天然气地质, 1982, 3 (4): 316-326.

- Han Shiqing, Wang Shoude. The discovery of a paleopool in Majiang and its geological significance [J]. Oil and gas geology, 1982, 3 (4): 316-326.
- 夏学惠, 李钟模. 鲕状黄铁矿的热水沉积与微生物成矿作用[J]. 沉积学报, 1999, 17 (增刊): 712-717.
- Xia Xuehui, Li Zhongmo. Hot water deposition and micro-mineralization of Oolitic pyrite [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17 (supp.): 712-717.
- 吴朝东. 湘西震旦—寒武纪地史转折期的古海洋环境与成矿作用[R]. 北京大学: 博士后科研报告, 1999.
- Wu Chaodong, The paleo-oceanic environment and mineralization role in the Sinian-Cambrian paleohistory transitional period in west Hunan [R]. Peking University, Postdoctoral scientific report, 1999.
- 赵泽恒, 薛秀丽, 张桂权. 贵州黄平凹陷下古生界油气勘探潜力[J]. 海相油气地质, 2007, 12 (3): 33-43.
- Zhao Zeheng, Xue Xiuli, Zhang Guiquan. Hydrothermal potential of lower paleozoic formation in Huangping Sag [J]. Marine origin petroleum geology, 2007, 12 (3): 33-43.
- K. E. 彼得斯, J. M. 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]. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- Kenneth E. Peters and J. Michael Moldowan (Editors). The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. Petroleum Industry Press, Beijing, 1995.
- 曹双林, 潘家永, 马东升, 等. 湘西北早寒武世黑色岩系微量元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2004, 24 (4): 415-419.
- Cao Shuanglin, Pan Jiayong, Ma Dongsheng, et al. Trace element geochemical characteristics of the lower Cambrian black rock series in northwestern Hunan, South China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24 (4): 415-419.
- 杨卫东, 肖金凯, 于炳松, 等. 滇黔磷块岩沉积学、地球化学与可持续发展战略[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- Yang Weidong, Xiao Jinkai, Yu Binsong, et al. The sedimentology, geochemistry and continuable development strategy of the phosphorite in Yunnan and Guizhou provinces [M]. Geologic Publication House, Beijing, 1997.
- Farrington, J. W., Davis, A. C., Tarafa, M. E., et al. Bitumen molecular maturity parameters in the Ikpikuk well, Alaska North Slope [J]. Organic Geochemistry, 1988, 13: 303-310.
- Radke, M., Welte, D. H., Willsch, H. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46: 1-10.
- Meyers P. A., Pratt L. M. Nagy B. Introduction of Geochemistry of metalliferous black shales [J]. Chemical Geology, 1992, 99: Vii-xi.
- Monson B. Parnell J. Metal-organic relationships from the Irish Carboniferous [J]. Chemical Geology, 1992, 99: 125-137.
- Ulrich E. O. Ruedemann R. Stratigraphic significance of the wide distribution of graphotollites [J]. Geological Society of American Bulletin, 1911, 22: 231-237.
- Pottmann W, Hagemann H W, Merz C, et al. Influence of organic material on mineralization processes in the Permian Kupfer schiefer Formation, Poland [J]. Organic Geochemistry, 1988, 13: 357-363.
- Murowchick James B, Coveney Jr. Raymond M, et al. Cyclic variations of sulphur isotopes in Cambrian stratabound Ni-Mo- (PGE-Au) ores of southern China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58 (7): 1813-1823.