

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

甘肃西成铅-锌矿田干酪根的特征

张成君

(中国科学院兰州地质研究所)

内容提要 本文对西成矿田中泥盆统内含有有机碳岩石中干酪根分析,认为该区内的干酪根主要由镜质体、壳质体、藻质体、惰质组和矿物质组成,属于腐植型干酪根,颜色从淡黄到黑色,从西向东颜色加深, R_o 值也有同样的趋势,说明在矿区内成熟度不一致。热解分析发现 S_2 峰有分叉现象,经过氯仿抽提后分叉消失,从可溶有机质的色谱分析中发现有大量氮硫氧化合物,证明分叉现象可能是由氮硫氧化合物引起。 R_o 值较大,反映出干酪根的再改造性,经受了多期的热作用,即西成矿田有过较强烈的热历史。

关键词 西成矿田 干酪根 热解分析

甘肃西成矿田位于华北与扬子两大板块之间的秦岭礼县-柞水褶皱带中部,铅-锌矿床主要分布于礼县—成县—徽县—凤县一带(图1)^[1]。矿区内主要出露地层有泥盆系、三叠系、侏罗系和第三系,寒武系和志留系构成矿田的基底,含矿层位于中泥盆统的安家岔组下段碎屑岩层、白云岩层和西汉水组上段的巨厚灰岩层中。矿床的含矿层明显与有机碳含量正相关,有机碳集中的岩层中有矿床或矿化点产出(表1),为此本文对含碳岩石中有机物质干酪根进行了显微技术和热分析法研究,对干酪根的类型、特征和成熟度作初步的了解,从而有助于对矿田内有机质作出全面的认识。

1 样品的制取

样品主要采自成县的厂坝(CH_b)、毕家山(BG_b)和徽县的洛坝(L_b)以及西和县的南家沟(L_d) (图1)。厂坝矿区出露地层为中泥盆统安家岔组下段(D₂a¹),从下到上为白云岩层、大理岩及晶质灰岩层、黑云母石英片岩层、黑云母片岩层及石英片岩层,矿体产于大理岩层及石英片岩层内;毕家山矿区出露地层为中泥盆统西汉水组上段,从下到上主要分为两大岩性层:结晶灰岩层为灰白—灰黑色厚层状结晶灰岩,层厚大于150m以及千枚岩及泥质灰岩层,为陆源碎屑与碳酸盐岩的混合沉积层;洛坝矿区主要出露地层为中泥盆统安家岔组上段,从下到上分为三层,第一层为一套碎屑岩建造,岩石主要有千枚岩、砂岩等,第二层为碳酸盐岩层及碎屑岩层,矿体存在于巨厚灰岩及硅质岩之中,第三层主要为碳质千枚岩、千枚岩、薄层泥质条带灰岩等;南家沟矿区出露地层为中泥盆统西汉水组上段,主要由巨厚灰岩及千枚岩、碳质页岩等组成,矿体存在于巨厚灰岩中,地层内见有厚层海百合茎生物化石。

干酪根样品制备采用化学分离方法,由于强氧化剂的使用对干酪根影响较大,对干酪根的成熟度判断产生干扰,并且碳质灰岩岩石薄片镜下鉴定成分较纯,几乎不含有石英等硅酸盐矿

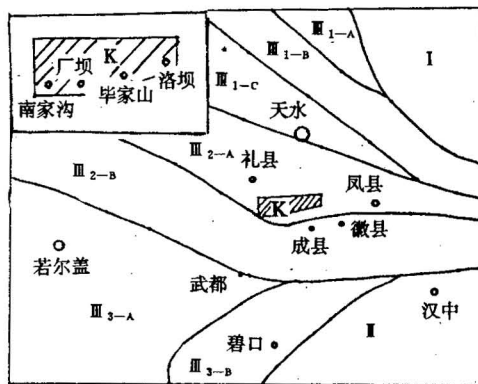


图 1 大地构造单元划分及矿田位置图

(据武安斌等, 1992 改编[1])

Fig. 1 The graph of the regional tectonics division and ore location

(Modified from Wu Anbin et al, 1992[1])

I. 华北地块; II. 扬子地块; III. 秦祁昆褶皱区: III₁ 祁连褶皱系: III_{1-A} 走廊边缘拗陷带; III_{1-B} 北祁连褶皱带; III_{1-C} 祁连中间隆起带; III₂ 秦岭褶皱系: III_{2-A} 礼县-柞水褶皱带; III_{2-B} 丹曲-旬阳褶皱带; III₃ 松潘甘孜褶皱系: III_{3-A} 若尔盖-略阳褶皱带; III_{3-B} 摩天岭褶皱带; K 西成矿田位置

I. Northern China plate; II. Yangtze plate; III. Qin-Qi-Kun fold region; III₁ Qilian fold system; III_{1-A} Zhoulang fringe depressive belt; III_{1-B} Northern Qilian folded belt; III_{1-C} Qilian intermediate upheaval belt; III₂ Qinling folded region; III_{2-A} Lixian-Zhushui folded belt; III_{2-B} Danqu folded belt; III₃ Shongpan-Ganzhi fold system; III_{3-A} Ruorgai-Lueyang folded belt; III_{3-B} Motianling folded belt; K position of Xicheng orefield

物,故分离时对灰岩只用稀盐酸和浓盐酸(1:1)溶解,回流 24h 以上,而对碳质页岩则用浓氢氟酸(48%)处理,分别提取干酪根。

步骤:岩样(破碎过 100 目)

↓
稀盐酸溶解→过滤(冲洗)
↓
浓盐酸(1:1)溶解(水浴,回流 24h,冲洗)
↓
碳质页岩样用浓氢氟酸(48%)溶解(水浴,过滤)
(灰岩样省略此步骤)
↓
苯抽提(冷抽提 7d,沉浮法提取)
↓
干酪根→偏反光显微镜、热解分析等

2 结果与讨论

(1)对提取的干酪根制片后经偏反光显微镜鉴定(图 2),可以确定干酪根主要由镜质组、壳质体、藻质体、惰质组和矿物质组成。在透射光及反射光下各组分的特征如下:镜质组呈棱角状,透明一半透明,绿褐色,多孔状非晶质,反射光下灰色,无突起;壳质体主要为孢子体等,外围黑色,中间透明,粒度较小,球状及破碎片状,透明部分为绿黄色,反射光下深灰—灰黑色,具突起;藻质体为黑色,淡绿色等微粒,边缘不清,反射光下灰黑色,微突起,有内反光现象;惰质组不透明,黑色微粒状,反射光下高反射率。按干酪根的腐泥型、过渡型及腐植型分类应属于腐植型干酪根,按王启军^[2]的五分法应为Ⅳ型干酪根,即原生镜质型(腐植型)干酪根。根据干酪根随成熟度增加,颜色由浅变深(黄—褐—黑色),可以大致判断西成矿田内干酪根成熟度在各地区不一致,从西较低成熟到东成熟。

表 1 矿体与围岩中有机碳的关系

Table 1 Relationship between ore bodies and organic carbon in wall rocks

矿床	围岩名称	样号	有机碳含量(%)	相对矿体位置	地层顺序
厂坝	大理岩	CH _b -24	0.050	较远	上
	结晶灰岩	CH _b -03	0.120	↓	↓
	矿体	—	—	近	↓
	白云岩	CH _b -02	0.005		下
南家沟	含碳泥质条带灰岩	L _D -12	0.120	近	上
	碳质千枚岩	L _D -20	0.140		
	矿体	—	—		
	碳质泥晶灰岩	L _D -22	0.320		↓
	含碳泥晶灰岩	L _D -23	0.150	↑	
	含碳微晶灰岩	L _D -24	0.110		
	含碳泥质条带灰岩	L _D -25	0.180	较远	下
	结晶灰岩	L _D -26	0.050		
洛坝	矿体	—	—	近	上
	含碳生物碎屑硅质岩	L _b -14	0.200	↓	
	含碳质灰岩	L _b -13	0.180		↓
	含碳生物碎屑泥晶灰岩	L _b -12	0.120	较远	
	含碳泥晶灰岩	L _b -09	0.080		下

(2)干酪根中镜质体反射率 R_o 的大小适于成熟度的判断, R_o 越大成熟度越高。林兵^①对西成矿田厂坝和毕家山碳质灰岩中 R_o 值测得各为 1.22% 和 3.5%—3.75%, 根据 $R_o < 0.5\%$ —0.7% 为成岩作用阶段, 生油岩未成熟, $0.5\%—0.7\% < R_o < 1.15\%—1.3\%$ 为深成作用阶段前期, 形成成油带即生油窗, $1.15\%—1.3\% < R_o < 2\%$ 为深成作用阶段后期, 产生湿气和凝析油, $R_o > 2\%$ 为准变质作用阶段, 为干气带, 只有甲烷。厂坝有机质处于深成作用阶段前期, 毕

① 林兵. 西秦岭泥盆系控铅锌矿带成矿地球化学模式及其预测系统的建立. 博士学位论文, 1988.

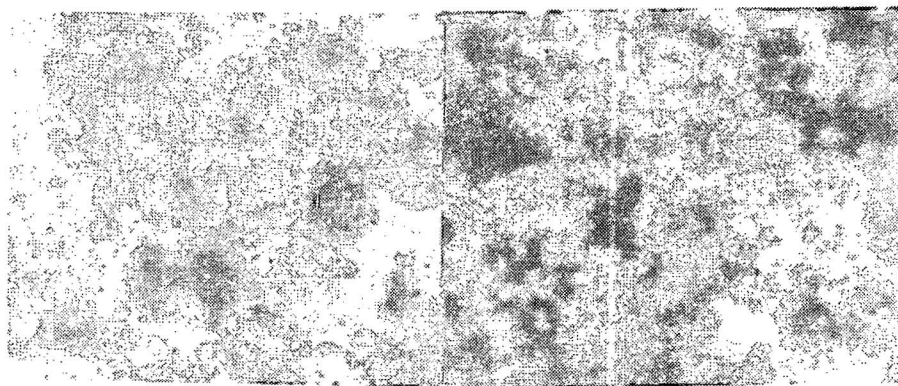


图 2 干酪根显微照片(×45)

Fig. 2 Microphotograph of kerogen(×45)

家山有机质处于变质阶段,它们均经受过较高的温度。M. Radke (1982)^[2]指出甲基菲指数和二甲基菲指数的演化与镜质体反射率、生油门限和生油高峰期均有较好的对应关系,并总结出镜质体反射率 R_o 与甲基菲指数(MPI-1)之间的相关性经验公式:

$$y = 0.6x + 0.37$$

其中: y 为镜质体反射率 $R_o\%$; x 为甲基菲指数 MPI-1。

根据对厂坝含碳质灰岩中可溶有机质的色谱分析(图 3),利用甲基菲指数公式 $MPI-1 = [1.5(2-MP + 3-MP)] / (P + 1-MP + 9-MP)$ 得出厂坝含碳质灰岩有机质中甲基菲指数 MPI-1 为 0.66 (MP 代表甲基菲; P 代表菲),按 Radke 的经验公式求出有机质的镜质体反射率 R_o 为 0.766%,这个值与林兵(1988)所测得的 1.22% 相差较大,产生差异的原因主要可能由于采样点不同而造成,厂坝矿区东北部有大面积的糜署岭和黄渚关侵入岩体,温度明显高于西南部,另在整个西成矿区内也见有零星侵入岩体出现,因此矿区内地温不一,靠近侵入体的地层受高温作用,有机质成熟度较远离侵入体的高;产生差异的另一个原因是有机质类型不同而热成熟度演化趋势不同,西成地区有机质类型主要为腐泥-腐植型,在灰岩中偏重于腐泥型,而泥岩类则偏重于腐植型,在同样的热作

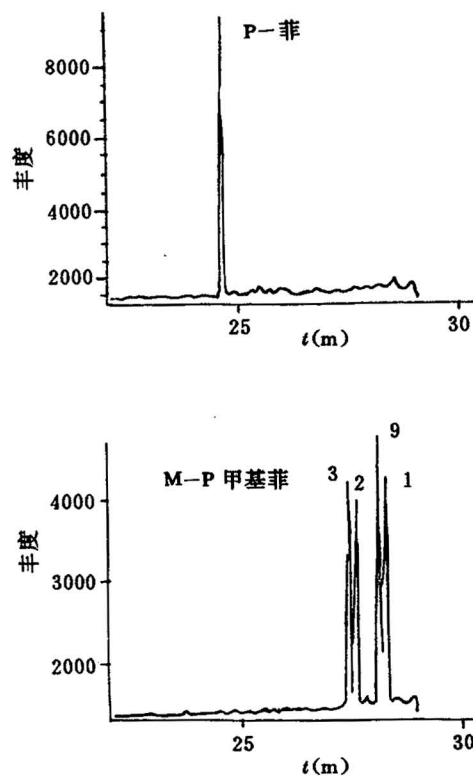


图 3 西成矿田可溶有机质色谱图

Fig. 3 GC graph of soluble organic matters, Xicheng Orefield

1. 1-甲基菲; 2. 2-甲基菲; 3. 3-甲基菲; 9. 9-甲基菲
1. 1-methyl phenanthrene (1-MP);
2. 2-MP; 3. 3-MP; 9. 9-MP

用下腐泥型与腐植型的成熟度演化不一致,同时也反映出西成矿田内有机质颗粒并非原地生成,而是掺杂异地物质,主要是陆源有机质;另一原因是镜质体颗粒的反射率 R_0 测定由于受到周围光线干扰而偏大。

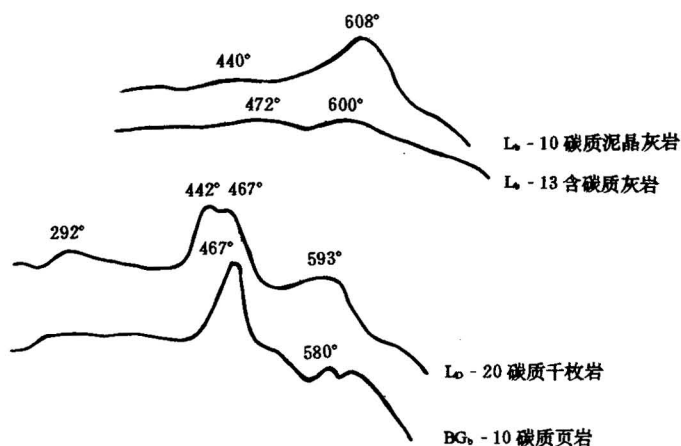


图 4 西成矿田含有机碳岩石的差热曲线
Fig. 4 The differential thermal curve of the organic rocks in the Xicheng Orefield

总的来看,矿田内干酪根中镜质体反射率变化较大,从不成熟到过成熟,高反射率代表了后期的多次热作用的改造,属于改造型干酪根,从而也说明了矿田内的多次热作用史,矿床经受了多期的热改造作用,属于改造型矿床。

(3)西成矿田内含碳质石灰岩的泥质岩中有机质的差热曲线特征(图 4)为不规则双峰型,含碳质灰岩样品中有机质差热曲线后峰为主,而碳质泥岩样品则以前峰为主,并见有放热峰分叉和较小的吸热谷现象,但前峰面积较小,可以判断有机质类型应为沥青型或油型—沥青型的过渡类

型,即腐泥-腐植型,偏向腐植型。灰岩中有机质前峰表现不明显而泥岩中有机质前峰明显且具有分叉现象,说明所受热历史的差异,泥岩中有机质含有较多的轻组分烃类物质,分叉现象说明有杂原子化合物的存在。

(4)对西成矿田含碳质岩石中干酪根的热解分析资料(表 2),从 Van Krevelen 图中可以看出干酪根属于腐植型,为残余有机质(图 5)。另外,在热解分析时发现 S_2 峰的分叉现象,在泥

表 2 西成矿田干酪根热解分析数据

Table 2 Data of kerogen pyrolysis in Xicheng Orefield

样 品	岩 性	C(%)	H(%)	O(%)	H/C	O/C	S_2/S_3
Lb-10	碳质泥晶灰岩	63.6	3.14	21.8	0.592	0.257	2.15
Lb-13	含碳质灰岩	55.1	2.64	14.3	0.575	0.195	1.24
Lb-17	碳质砾屑灰岩	68.1	3.24	16.5	0.571	0.182	2.11
Lb-18	含碳灰岩	57.4	3.26	14.3	0.682	0.187	1.95
Lb-10	含碳千枚岩	40.3	1.75	9.30	0.521	0.173	3.14
Lb-16	碳质页岩	48.4	3.15	13.7	0.732	0.212	2.48
Lb-20	碳质千枚岩	39.5	2.03	8.80	0.617	0.167	2.29
BGb-10	碳质页岩	41.6	2.78	8.76	0.801	0.158	1.91

注:中国科学院兰州地质研究所 1994 年分析。

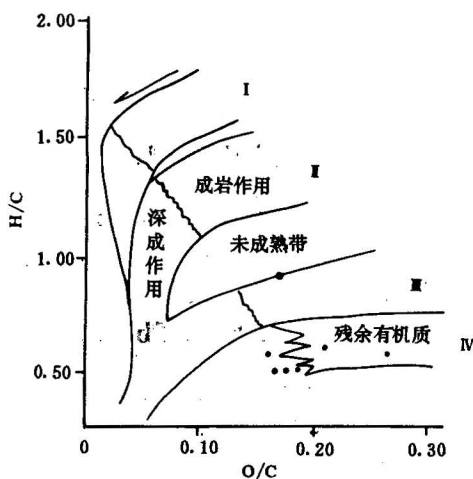


图 5 干酪根的 H/C-O/C Van Krevelen 图

Fig. 5 Van Krevelen plot of H/C-O/C of kerogen

I, II, III, IV 为干酪根类型

I, II, III, IV is type of kerogen

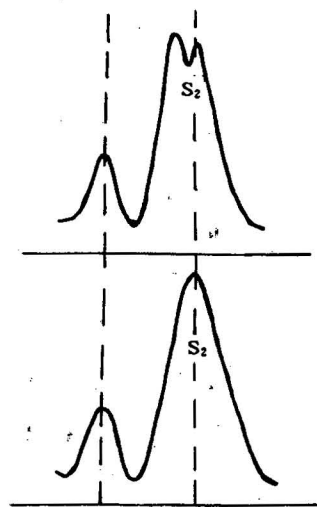


图 6 干酪根热解曲线

Fig. 6 The pyrolysis curve of kerogen

S₂ 热解烃峰面积S₂ Peak area of pyrolysis hydrocarbon

质岩样品中的干酪根表现尤为明显,但经对于酪根用氯仿抽提后的热解曲线中 S₂ 峰分叉现象消失,并 T_{max} °C 变大(图 6),这种现象可能与氮硫氧化合物有关^[3]。对矿田内含碳岩石中可溶有机质的色谱分析中发现含有较高丰度的杂原子化合物如硫蒽和氧蒽等(图 7)。

3 结论

查本文通过西成铅-锌矿田中泥盆统中含碳岩石中有机质干酪根的显微镜鉴定以及热解分析,得出该区干酪根的主要组成成分以及干酪根的类型为腐植型,是一种残余有机质;在热解曲线中证明干酪根元素组成中含有大量的氮硫氧杂原子化合物,影响了热解曲线中 S₂ 峰的形状;对

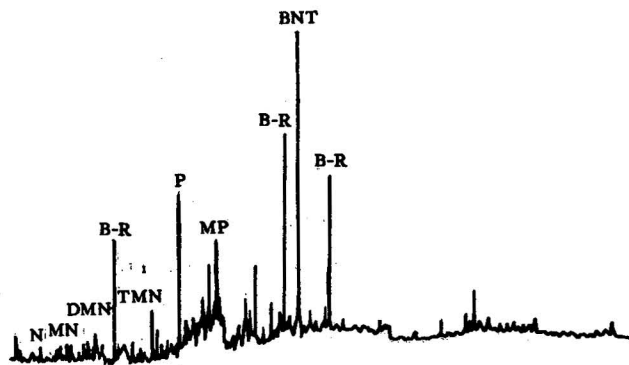


图 7 西成矿田含碳岩石中有机质色谱图

Fig. 7 GC curve of organic matter in carbon-rocks, Xicheng Orefield

B-R 烷基苯; P 菲; MP 甲基菲; N 蒽;

MN 甲基蒽; DMN 二甲基蒽; TMN 三甲基蒽

B-R Alkyl benzene; P phenanthrene; MP metyl phenanthrene;

N anthracene; MN methyl anthracene; DMN 2-methyl

anthracene; TMN 3-methyl anthracene

镜质体反射率 R_0 的研究证实了该区的干酪根均遭受了改造作用,属于改造型干酪根,并且各地的改造程度不一,反映了该区的多期历史,通过对含碳岩石中干酪根的研究,了解西成矿田的矿床成因及其类型有十分重要的意义,该区的多期热作用对矿床的形成起到了决定性作用。

参 考 文 献

- 1 武安斌等. 甘肃省西成矿田中泥盆统沉积相古地理与控矿作用. 兰州:兰州大学出版社,1992. 3 页.
- 2 王启军等. 油气地球化学. 北京:中国地质大学出版社,1988. 133, 268—269 页.
- 3 Disnar J R. Early biodegradation of ligneous organic material and its relation to ore deposition in the Treves Zn—Pb ore body (Gard, France), In: Org. Geochem., 1986, 10:1005—1013.

THE CHARACTER OF KEROGEN IN THE XICHENG Pb-Zn OREFIELD, GANSU PROVINCE

Zhang Chengjun

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu)

Abstract

The Xicheng Pb-Zn Orefield, which belongs to the Hercynian Kunlun-Qiling accretionary fold belt, is located in Xihe county, Gansu province. Pb-Zn ore beds are confined to the Devonian sediments of this fold belt. There is a lot of organic carbon in the sediments, and these ore bodies are mainly distributed in the organic-rich strata.

Kerogen in carbon-bearing rocks is discussed in this paper. The components of kerogen in this area are mainly vitrinite, exinite, alginite and inertinite, so the kerogen belongs to sopropel-humus type kerogen. The maturity of kerogen differs from place to place in the orefield. By pyrolysis, samples, especially shale samples, studied showed a double S_2 signal; in these cases the first of the two peaks can be eliminated by a preliminary chloroform extraction. NSO-compounds were found by the chromatogram analysis; therefore the first peak of S_2 may be due to NSO-compounds. It is concluded from the maturity and R_0 value of kerogen that several episodes of hydrothermal activities occurred in this area. The ore deposits in the Xicheng Orefield were found by hydrothermal activities.

Key words: Xicheng Orefield, kerogen, pyrolysis

作 者 简 介

张成君,男,生于1966年5月,籍贯四川省成口县。1989年6月毕业于兰州大学地质系地质学专业,1994年毕业于兰州大学地质系沉积环境与沉积相专业,获理学硕士学位。现为中国科学院兰州地质研究所同位素地球化学专业博士生。通讯处:中国科学院兰州地质研究所,邮政编码:730000。