

天柱大河边重晶石矿床有机地球化学特征及意义

侯东壮^{1,2}, 吴湘滨^{1,2}, 朱怡欢^{1,2}

(1. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘要: 为了研究大河边重晶石矿床中有机质来源和沉积环境, 对重晶石矿石及围岩进行有机碳、硫、氯仿沥青“A”及其族组成和饱和烃气相色谱-质谱等测试分析, 并对有机质丰度和成熟度等有机地球化学特征进行研究。结果表明: 重晶石矿石和围岩中有机质含量和成熟度均较高, 表明其经历了类似的地质作用过程; 生物标志物指标和图解表明有机质来源以海洋细菌和藻类等低等生物为主, 有机质形成于强还原和高盐度的沉积环境。高盐度和碳分布等特征表明有热液参与成矿, 矿床盐度分布特征表明海底热液喷口在猪圈湾和大河边附近。

关键词: 有机地球化学; 大河边重晶石矿床; 沉积环境

中图分类号: P593

文献标志码: A

Organic geochemistry characteristic and significance of Dahebian barite deposit in Tianzhu County, Guizhou Province

HOU Dong-zhuang^{1,2}, WU Xiang-bin^{1,2}, ZHU Yi-huan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To research the organic matter sources and sedimentary environment in Dahebian barite deposit, barite ore and wall rock were used for the analyses of organic carbon, sulfur, chloroform bitumen “A” and their group composition and saturated hydrocarbons detected by gas chromatography, and the organic geochemistry characteristics involving the organic matter abundance and maturity were discussed. The results show that both the content and grade of maturity of the organic matter are high in barite ore and host rock, which makes it clear that the barite ore and host rock experience similar geological processes. Biomarkers indices and diagrams show that the organic matter is mainly sourced from lower organisms such as marine bacteria and algae, and formed in a sedimentary environment of high reduction and high salinity. The distribution characteristics of high salinity and organic carbon in barite ore and host rock show that hydrotherm is involved in metallogenesis, while the distribution characteristic of the high salinity indicates that the undersea hydrothermal vents exist near Zhujuanwan and Dahebian in Tianzhu County.

Key words: organic geochemical; Dahebian barite deposit; sedimentary environment

沉积盆地中生物和有机质影响着盆地内矿床成岩和成矿的沉积环境, 常在成矿过程中起重要的作用。成矿和有机质有着密切的联系, 许多矿床分布在含油

气的盆地内部和边缘, 如加拿大的 Pin Point 铅锌矿^[1]、中国的黔西南卡林型金矿^[2]、黑色岩系中的硫化物矿床^[3]等, 在扬子地块东南缘天柱-新晃-玉屏沉积盆地

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(41202051)

收稿日期: 2014-04-23; 修订日期: 2014-07-01

通信作者: 吴湘滨, 教授, 博士; 电话: 0731-88877620; E-mail: wuxb133@126.com

中的锰矿^[4]和钒矿^[5]也与有机质表现出密切的成因关系。

黑色岩系的形成与古生物的残体有着密切的关系,也是钨、镍、钼、钒、金、银、铀、稀土元素和铂族元素等矿层的赋存层位^[6]。扬子地块周边寒武-泥盆纪地层是我国超大型-大型重晶石(毒重石)矿床的聚集层位。贵州天柱大河边重晶石矿赋存在下寒武统黑色页岩中,大河边重晶石矿床产于天柱-新晃-玉屏寒武纪热水沉积盆地中,是世界上目前探明重晶石资源最大的矿床,矿体分布稳定,有机碳含量高,与围岩整合接触产出。在岑巩县和松桃县牛蹄塘组黑色页岩中发现大量页岩气,其地质背景与大河边重晶石矿区非常相似^[7]。因此,对大河边重晶石矿床的有机地球化学研究,一方面对于探讨黑色页岩的碳物质来源和成岩环境具有重要的意义;另一方面,对于区内的资源和页岩气的评价与勘探开发更具有重要的理论与实际意义。

许多学者已经对其矿物工艺学^[8]、矿物岩石学^[9-11]、沉积特征^[12-13]、成矿地质条件^[14]、微量元素及同位素地球化学^[15-17]和流体包裹体^[18]等方面进行了较为广泛的研究,并建立了成矿模式^[19-20],但是对矿床中普遍存在的有机质研究却十分薄弱。本文作者通过对大河边重晶石矿床中矿石和围岩的有机地球化学研究,对区内生烃指标有机质丰度和成熟度进行分析,并探讨重晶石矿体中有机质来源和重晶石成矿环境。

1 地质特征

1.1 区域地质概况

扬子地块东南缘的天柱-新晃-玉屏寒武纪盆地,是发育在大陆斜坡上的断陷型热水沉积成矿盆地,在盆地中央部位沿着新晃-三穗发育有基底隆起,将一级沉积盆地分割成西部玉屏二级沉积盆地和东部天柱-新晃二级沉积盆地;在东部天柱-新晃二级沉积盆地中,由于受到北东向同生断层的影响,将其分割为天柱县大河边-新晃碧林及新晃龙背-铜盆盖三级热水沉积成矿盆地^[4],三级热水沉积成矿盆地为超大型重晶石矿床提供了构造定位空间^[21]。由于区内受到雪峰运动、加里东运动、燕山运动和喜马拉雅运动等构造运动的影响,褶皱和断裂较为发育,形成的构造线方向主要为北东和北北东向。区内出露地层有新元古界板溪群、震旦系、寒武系和奥陶系及志留系,重晶石矿主要赋存在下寒武统牛蹄塘组。岩浆岩出露较少,仅在施秉-镇远一带产出少量的加里东期钾镁煌斑

岩、斑状金云母橄榄岩和金伯利岩^[22]。

1.2 矿床地质特征

矿床位于坪地向斜南东翼,主要出露的地层有板溪群、震旦系和寒武系地层(见图1);重晶石矿层的下伏地层为灰黑色薄层硅质岩夹含铀磷块岩(铀-磷矿赋矿层位),上覆地层为含钒黑色页岩,黑色页岩分布广泛,厚度较为稳定,在80~180 m之间,矿床内西北部厚度较大,呈北东-南西向展布。含矿岩系从下至上为含柱状重晶石碳质体层、饼状体重晶石层、深灰色厚层块状重晶石层、深灰色斑状重晶石矿层、深灰色条纹状重晶石矿层、透镜状重晶石层和含黄铁矿重晶石层,重晶石主矿层呈层状,与围岩整合接触,总体走向为北东45°,倾向北西,倾角25°~45°,矿体在深部倾角变缓,矿体厚度一般在3~6 m,最大厚度为10.17 m。

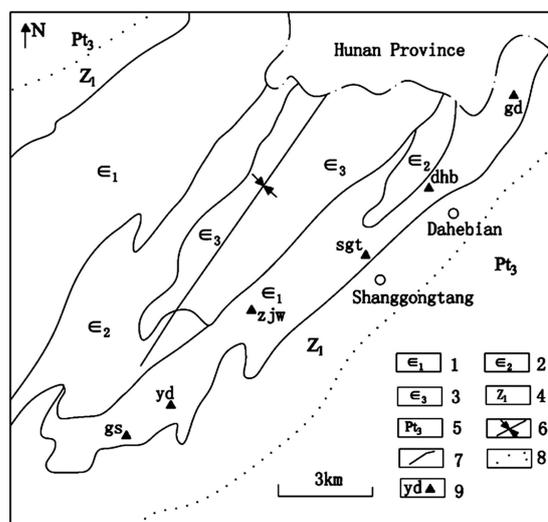


图1 天柱大河边重晶石矿床地质图^[15]

Fig. 1 Geological map of Dahebian barite deposit in Tianzhu^[15]. 1—Upper Cambrian; 2—Middle Cambrian; 3—Lower Cambrian; 4—Sinian system; 5—Banxi group; 6—Pingdi syncline; 7—Stratigraphic boundary; 8—Unconformity surface; 9—Sample points and number (Sample number: gd—Gaodiao; dhh—Dahebian; zjw—Zhujuanwan; yd—Yanda; gs—Guishao)

矿石中主要矿物有重晶石、白云石、方解石,以及少量石英、斜长石、粘土矿物、磁黄铁矿、黄铁矿和褐铁矿等,并含有不等量的碳质。矿床的主要构造有脉状构造、冲刷构造、结核构造^[13]、柱状体构造、包卷层理、块状构造、斑状构造、水平纹层构造和碳质膜壳构造等,并且在垂直方向上的分布具有一定的规律性,从下往上具有脉状构造(类收缩纹构造)-柱状和饼状构造-块状构造-透镜状构造-结核状构造(蠕虫

状构造)一斑状构造-水平纹层状构造等沉积构造。矿石具粉晶细晶结构、不等粒结构、向心放射状不等粒结构和条柱状结构。

大河边重晶石矿石和围岩中有机质十分常见, 含量高, 产出形式多样。矿石和围岩常具有碳质薄膜壳, 呈黑色, 具有半金属光泽(见图 2(a)和(b)); 还在重晶石矿体和围岩中碳呈柱状体存在。矿石和围岩中的有机质粒度较细, 镜下多呈不规则状充填在原生孔隙或解理中(见图 2(c)和(d)), 还有镶嵌在矿物晶体间(见图 2(e)和(f))。

2 实验

为了研究天柱重晶石矿的相关有机地球化学特征, 并为页岩气的开发提供依据, 本次实验样品主要采自天柱县大河边重晶石矿床内的矿井和钻孔。在矿井中采取刻槽取样, 对钻孔样品沿长轴方向取矿心的 1/4, 共采集 10 个样品(见图 1), 每个样品重量在 5 kg 以上; 在不超过 50 °C 的条件下粉碎至粒径为 0.18 mm,

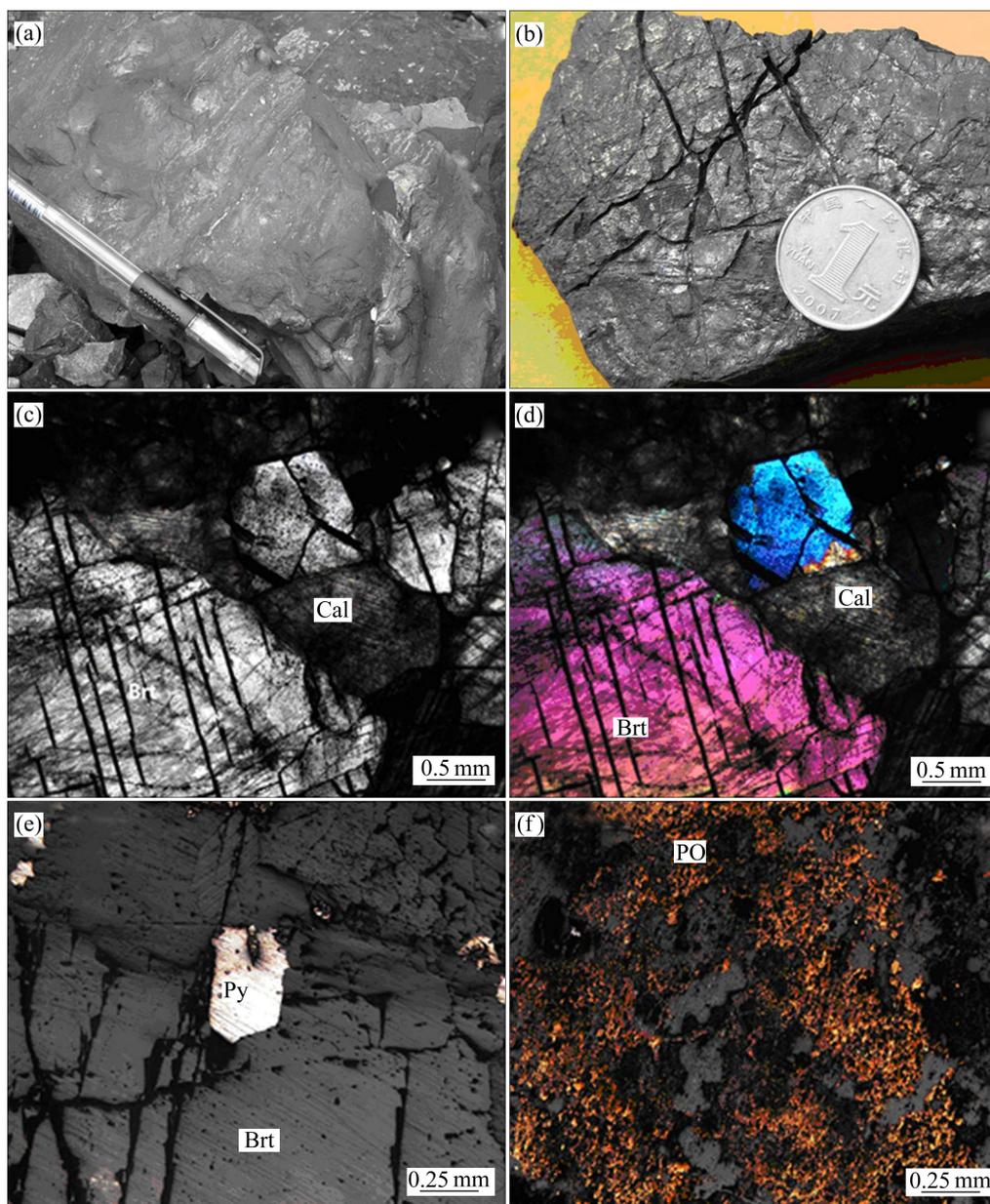


图 2 大河边重晶石矿床矿石中的有机质

Fig. 2 Organic matter in Dahebian barite deposit: (a) Carbon shell of nodule; (b) Broken carbon shell of lens; (c) Carbon filling pore or cleavages of barite; (d) Carbon filling pore or cleavages of calcite; (e) Carbon inlaying barite and calcite; (f) Carbon inlaying pyrrhotite (Brt—Barite; Cal—Calcite; Py—Pyrite; PO—Pyrrhotite)

在中国石油大学(北京)科研实验室进行有机地球化学分析。

采用 LECO CS-230 碳硫分析仪分析有机碳和总硫,用 5%的稀盐酸除去碳酸盐矿物,然后在 1200 °C 高温有氧条件下将有机质灼烧成气体,测得有机碳和硫的含量。

采用 YS 全自动多功能抽提仪分析样品的可溶有机质成分。依据液-固吸附平衡的原理,对氯仿沥青“ A ”进行柱色分离,色谱柱固定相为硅胶与氧化铝,先经氯仿过滤出沥青质,再利用柱色谱柱依次通过石油醚(30~60 °C)、二氯甲烷和正己烷(体积比 2:1)混合液及氯仿过滤出饱和烃、芳烃和非烃。

采用 Agilent 6890GC-5975iMS 气相色谱-质谱联用仪完成生物标志物测定,具体配置为 60 m×0.25 mm×0.25 μm HP-5MS 弹性石英毛细柱,载气为 99.999%氦气;进样口温度为 300 °C。升温程序为起始柱温为 50 °C,保温 1 min;以 20 °C/min 升温至 120 °C,然后以 3 °C/min 升至 310 °C,载气流速为 1 mL/min,质谱能量为 70 eV。采用全扫描(SCAN)/多离子检测(SIM)采集数据。

3 实验结果

3.1 有机碳、总硫和有机质的氯仿沥青“ A ”及其族组分

大河边重晶石矿床中矿石、顶板和底板中有机碳(TOC)含量介于 0.21%~9.53%之间(见表 1),平均值为 3.15%,换算成有机质含量(换算系数为 1.22)是

0.26%~11.63%,平均值为 3.83%,变化幅度较大;重晶石矿石(0.21%~0.78%)远低于黔北黑色页岩的有机碳含量(0.4%~14.30%)^[7],矿床内黑色页岩(1.89%~9.53%)与黔北黑色页岩的有机碳含量相比略低,整体相当。有机质丰度较高,达到了较好烃源岩级别。有机碳在围岩中比矿体中含量高;有机碳从南往北逐步升高,重晶石矿石中含量均较低。大河边重晶石矿石和围岩中全硫(ES)含量较高,分布在 2.82%~12.3%之间,平均值为 7.99%。

有机质中氯仿沥青“ A ”含量在 24×10^{-6} ~ 104×10^{-6} 之间,平均值为 60×10^{-6} ,其中矿石样品的氯仿沥青“ A ”(含量为 24×10^{-6} ~ 102×10^{-6})比围岩样品(含量为 49×10^{-6} ~ 104×10^{-6})具更大的变幅。矿石及围岩的有机质转化率较低(0.06%~2.39%,平均值为 0.82%),其中矿石的有机质转化率(平均值为 1.25%)明显高于围岩(平均值为 0.19%)。有机质的氯仿沥青“ A ”族组分中,非烃+沥青质(平均值为 75.03%)是总烃含量(平均值为 24.97%)的 3.01 倍,饱和烃含量(平均值为 16.70%)远远大于芳香烃(平均值为 8.27%),饱/芳平均比值为 2.33。

3.2 生物标志物特征

3.2.1 正构烷烃和类异戊二烯烷烃

矿石和围岩检测出的有机质饱和烃含量较高的 C₁₉姥鲛烷(Pr)、C₂₀植烷(Ph)以及降姥鲛烷(C₁₈)等生物标志化合物(见图 3)。

碳数分布特征为正态型,样品中正构烷烃碳数为 C₁₂-C₃₈(见表 2),除一件矿石样品 yd 为前高双峰型外,其余均为前高单峰型(见图 3)。前高单峰型样品中,除

表 1 在重晶石矿石和岩石中有机碳、总硫和有机质氯仿沥青“ A ”含量及其组成

Table 1 Concentrations of organic carbon, sulfur, chloroform bitumen “A” and their family compositions of organic matter in ores and rocks from barium deposits

样号	采样位置、岩性	有机碳/ %	全硫/ %	氯仿沥青 “A”/10 ⁻⁶	有机 转化率/%	(饱和烃/“A”)/ %	(芳香烃/“A”)/ %	(饱和烃/芳香烃)/ %
yd	矿床南部重晶石	0.21	9.73	51	2.39	20.77	13.08	1.59
gs-1	矿床南部顶板页岩	1.89	7.22	49	0.26	13.19	8.79	1.50
gs-2	矿床南部重晶石	0.41	10.5	24	0.59	10.61	4.55	2.33
gs-3	矿床南部底板页岩	7.78	4.88	68	0.09	7.96	3.54	2.25
zjw	矿床南部重晶石	0.50	9.29	102	2.04	16.41	10.77	1.52
sgt-1	矿床中部顶板页岩	9.53	3.62	71	0.07	23.12	12.90	1.79
sgt-2	矿床中部重晶石	0.58	8.17	59	1.02	11.32	11.32	1.00
sgt-3	矿床中部底板页岩	3.12	11.4	104	0.33	23.67	8.88	2.67
dhb	矿床中部重晶石	0.35	12.3	30	0.85	10.13	2.53	4.00
gd	矿床北部重晶石	0.78	2.82	46	0.60	29.79	6.38	4.67

表2 矿石和围岩中有机质的饱和烃气相色谱分析结果和特征值

Table 2 Analytical results of vapor-phase chromatography for saturated hydrocarbons of organic matter in ores and rocks

样号	峰形特征	碳数集中范围	主峰位置	$\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$	$(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	OEP	CPI
yd	双峰	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₈ 、C ₂₅	0.79	1.54	0.22	1.11	1.60	0.98	1.04
gs-1	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₈	1.61	1.92	0.61	1.16	1.59	0.94	1.23
gs-2	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₈	1.13	1.60	0.43	1.31	1.92	1.12	2.32
gs-3	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₈	1.43	1.64	0.71	0.94	1.32	0.85	1.22
zjw	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₈	1.68	2.18	0.47	0.76	1.12	0.89	1.35
sgt-1	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₄	C ₁₈	2.42	4.43	0.79	0.83	0.88	0.92	1.19
sgt-2	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₃	C ₁₉	1.75	4.12	0.53	0.74	0.90	1.01	1.27
sgt-3	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₈	C ₁₉	1.79	3.64	0.67	0.93	1.16	3.63	1.18
dhb	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₁	C ₁₈	1.30	1.64	0.41	1.18	1.61	1.12	1.25
gd	前高单峰	C ₁₂ -C ₃₂	C ₁₈	1.25	2.64	0.55	1.06	1.17	0.86	1.34

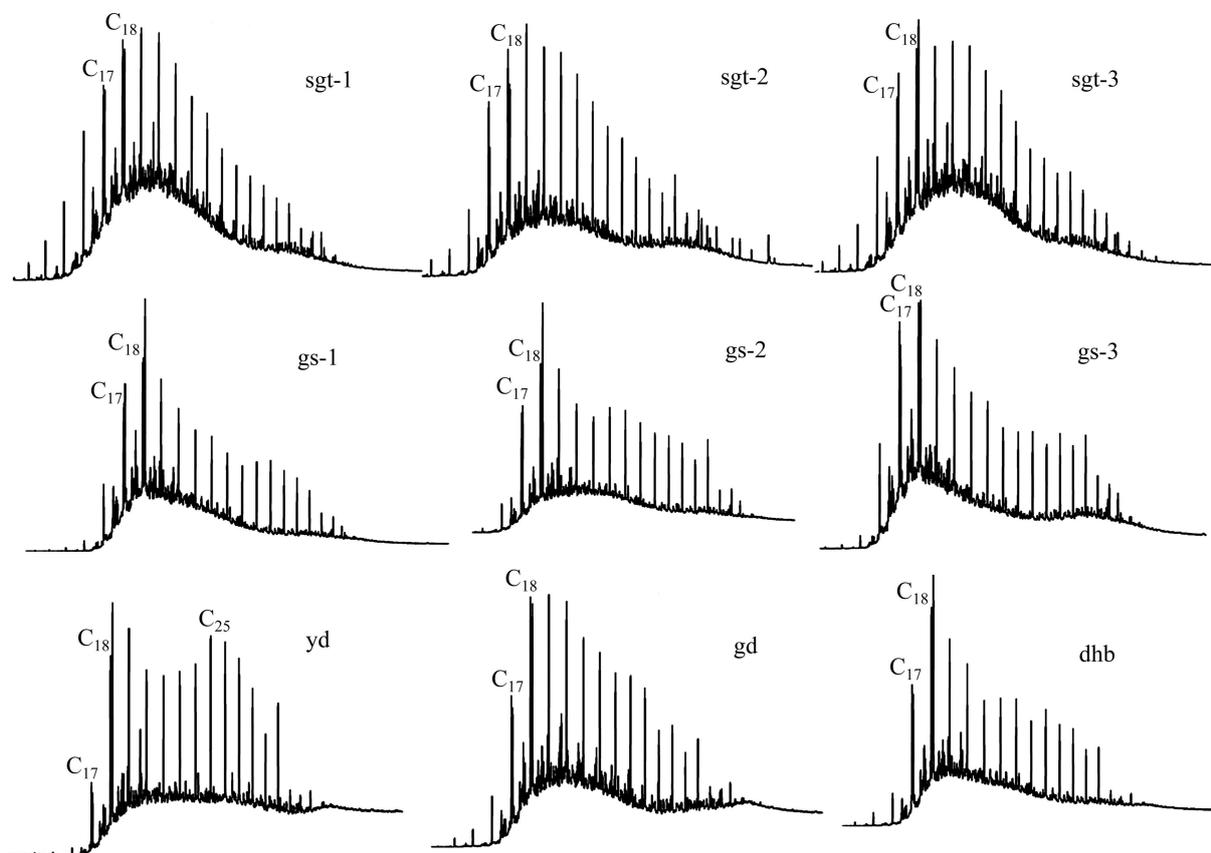


图3 矿石及围岩中有机质饱和烃气相色谱图

Fig. 3 Gas chromatograms of saturated hydrocarbons in ores and rocks

样品 sgt-2 和 sgt-3 的主峰碳为 C₁₉, 其余皆为 C₁₈。碳数小于 21 与碳数大于 22 的所有饱和烃数的比值 ($\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$) 比值分布在 0.79~2.42 之间, 除了样品 yd 的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 值小于 1 外, 其他的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 和 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 均大于 1; 低碳数正构烷烃明显高于高碳数正构烷烃, 碳数主要分布在 C₂₁ 以前。奇偶

优势(OEP)为 0.86~3.63(平均值为 1.23), 无明显奇偶优势; 碳优势指数(CPI)值变化范围为 1.04~2.32(平均值为 1.34)。姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)值变化范围为 0.22~0.79(平均值为 0.54), Pr/n-C₁₇ 值变化范围为 0.74~1.31(平均值为 1.00), Ph/n-C₁₈ 值变化范围为 0.88~1.92(平均值为 1.33)。

3.2.2 萜烷类化合物

依据 m/z 191(见图4)质量色谱图对样品的萜烷系列化合物进行了鉴定。样品中广泛存在三环萜烷、藿烷系列和五环三萜烷,还检测出丰度较高的 C_{24} 四环萜烷。五环三萜烷是以藿烷结构为骨架的萜类化合物,在矿区内有较多被检测出,包括 C_{27} 的 $18\alpha(H)$ -22,29,30,-三降藿烷(Ts)和 $17\alpha(H)$ -22,29,30,-三降藿烷

(Tm)、 $17\alpha,21\beta(H)$ -30 降藿烷($C_{29}H$)、 $18\alpha,21\beta(H)$ -30 降藿烷 ($C_{29}Ts$)、 $17\alpha(H),21\beta(H)$ -藿烷 ($C_{30}H$) 和 $17\beta(H),21\alpha(H)$ -莫烷(C_{30})等。Ts/Tm 值(见表3)为 0.80~0.95,平均值为 0.88; $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$ 值为 0.21~0.75,平均值为 0.29。

3.2.3 甾烷类化合物

依据 m/z 217(见图5)质量色谱图对样品的甾烷系

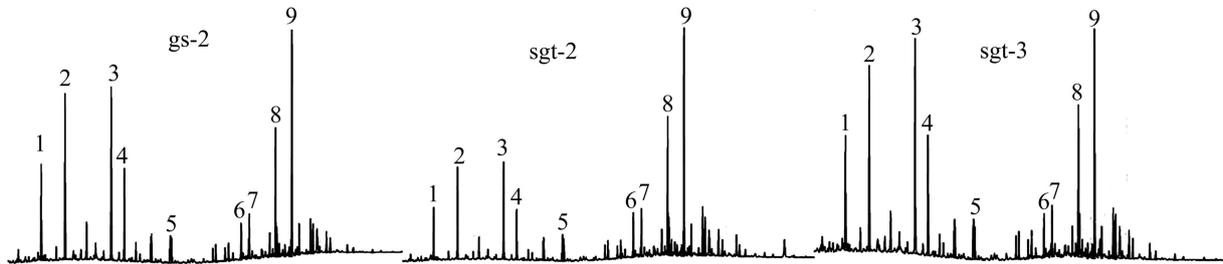


图4 矿石和围岩中 m/z 191 质量色谱图

Fig. 4 m/z 191 mass chromatogram of saturated hydrocarbons in ores and rocks: 1—Tricyclic terpane(C_{20}); 2—Tricyclic terpane(C_{21}); 3—Tricyclic terpane(C_{23}); 4—Tricyclic terpane(C_{24}); 5—Tetracyclic terpane(C_{24}); 6—Trisnorhopane(Ts); 7—Trisnorhopane(Tm); 8—Norhopane; 9—Hopane

表3 大河边重晶石矿石和围岩中有机质内萜烷、甾烷色谱-质谱联测结果

Table 3 Terpane and sterane GC-MS results of organic matter in ores and rocks from Dahebian barium deposits

Item	yd	gs-1	gs-2	gs-3	zjw	sgt-1	sgt-2	sgt-3	dhb	gd
Ts/Tm	0.94	0.87	0.87	0.87	0.84	0.88	0.95	0.86	0.86	0.80
伽马蜡烷/ $C_{30}H$	0.19	0.22	0.18	0.21	0.21	0.17	0.18	0.20	0.21	0.22
(升孕甾烷+孕甾烷)/ C_{27} 甾烷	0.26	0.47	0.44	0.15	0.72	0.31	0.30	0.40	0.61	0.28
规则甾烷/ $C_{30}H$	0.69	0.60	0.60	0.53	0.69	0.53	0.50	0.68	0.65	0.59
三环萜烷 C_{21}/C_{23}	0.71	0.97	0.89	0.83	0.92	0.83	0.84	0.91	1.01	0.83
$C_{31}22S/(S+R)$ 藿烷	0.53	0.53	0.52	0.50	0.51	0.53	0.54	0.49	0.53	0.52
$C_{31}22S/C_{31}22R$	1.12	1.15	1.09	0.99	1.03	1.12	1.15	0.97	1.10	1.07
二升藿烷 $C_{32}22S/22R$	1.40	1.38	1.33	1.33	1.46	1.31	1.34	1.41	1.32	1.60
$C_{29}Ts/(C_{29}H+C_{29}Ts)$	0.24	0.23	0.23	0.75	0.24	0.25	0.24	0.24	0.23	0.21
甾烷 $aaa-C_{29}20S/(20S+20R)$	0.43	0.42	0.43	0.45	0.42	0.43	0.45	0.42	0.41	0.61
伽马蜡烷/ $0.5C_{31}(22S+22R)$	0.97	1.13	0.99	0.98	0.97	0.87	0.92	0.94	1.07	1.02
$C_{29}\alpha\beta\beta/(C_{29}\alpha\beta\beta+C_{29}aaa)$	0.39	0.39	0.35	0.37	0.37	0.41	0.39	0.42	0.35	0.40
重排甾烷/规则甾烷	0.26	0.10	0.12	0.09	0.15	0.11	0.12	0.12	0.17	0.09
C_{27}	54	43	47	42	48	45	46	44	46	41
甾烷相对含量/%	C_{28}	20	25	23	25	25	23	24	23	26
	C_{29}	26	32	30	33	27	32	30	33	33
C_{27}/C_{29}	2.08	1.34	1.57	1.30	1.77	1.40	1.49	1.44	1.48	1.27
C_{30} 莫烷/藿烷	0.16	0.16	0.14	0.15	0.16	0.14	0.14	0.16	0.16	0.15

注: $C_{30}H$: $21\beta(H)$ -Hopane; $C_{31}22S$: C_{31} Hopane's C-22S; $C_{31}22R$: C_{31} Hopane's C-22R; 二升藿烷 $C_{32}22S$: C_{32} Hopane's C-22S; 二升藿烷 $C_{32}22R$: C_{32} Hopane's C-22R; $C_{29}Ts$: $18\alpha(H)$ methyl-30-neohopane; $C_{29}H$: $17\alpha(H)$ 30 norhopane; $C_{29}\alpha\beta\beta$: C_{29} sterane's C- $\beta\beta$; $C_{29}aaa$: C_{29} sterane's C- $\alpha\alpha$

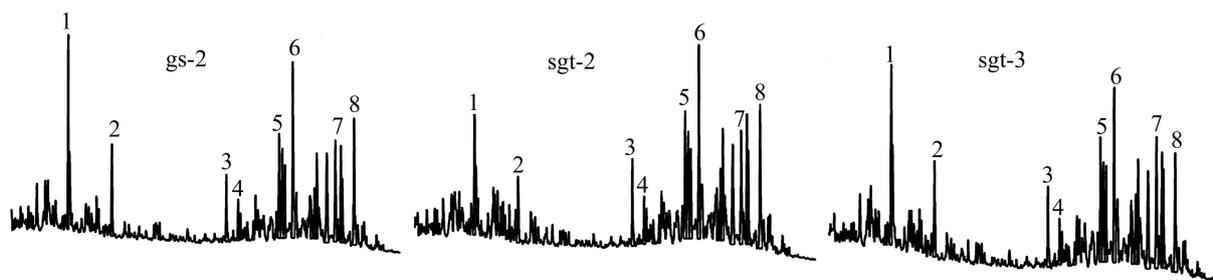


图 5 矿石和围岩中 m/z 217 质量色谱图

Fig. 5 m/z 217 mass chromatogram of saturated hydrocarbons in ores and rocks: 1—Pregnane; 2—Homopregnane; 3— $C_{27}\beta\alpha$ -diasterane(20S); 4— $C_{27}\beta\alpha$ -diasterane(20R); 5— $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ -sterane(20S); 6— $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ -sterane(20R); 7— $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ -sterane(20S); 8— $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ -sterane(20R)

列化合物进行了鉴定, 甾烷主要有重排甾烷、规则甾烷、孕甾烷和升孕甾烷。重排甾烷/规则甾烷比值为 0.09~0.26, 平均值为 0.13; C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 规则甾烷呈“V”型分布, C_{27}/C_{29} 值为 1.27~2.08, 平均值为 1.51, C_{27} 占优势。 $C_{29}\alpha\beta\beta/(C_{29}\alpha\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha\alpha)$ 值为 0.35~0.42, 平均值为 0.39。

4 讨论

4.1 成熟度

轻重比($\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$)是低碳数正构烷烃相对丰度总和与高碳数正构烷烃相对丰度总和的比值, 高碳数正构烷烃向低碳数正构烷烃转化的程度越高, 轻重比值越高^[23]。区内除了样品 yd 的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 值小于 1 外, 其他样品的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 均大于 1, 表明高碳数正构烷烃转化程度较高。沉积岩的碳优势指数(CPI)接近 0.9~1.15 就是成熟的生油岩, 越接近 1 越成熟^[24], 区内岩石的 CPI 为 1.04~2.32(平均为 1.34), 较接近 1, 成熟度较高。

18 α (H)三降藿烷(Ts)代表较稳定的化合物, 17 α (H)三降藿烷(Tm)代表易熟的化合物, Ts/Tm 比值常用作成熟度指标, Ts/Tm 比值随着成熟度的增加而增大^[25]。区内样品 Ts/Tm 比值为 0.80~0.95, 平均值为 0.88, 表明有机质已达到成熟阶段。

当升藿烷 C_{31} 的 22S/(22S+22R)比值在 0.5~0.54, 有机质处于生油阶段, 当比值在 0.57~0.62, 有机质已达到或超过主要的生油阶段^[23]。本区矿石和围岩 C_{31} 的 22S/(22S+22R)比值为 0.49~0.54, 平均值为 0.52, 表明有机质成熟度较高。藿烷 C_{31} 22S/22R 比值为 0.97~1.15, 也表明有机质热演化程度比较高。

甾族化合物的异构化是十分有效的成熟度指标。

随着成熟度增加, $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 甾烷的 C_{20} 的异构化作用将使 20S/(20S+20R)值从 0 增至 0.5 左右(0.52~0.55 为平衡状态); 而 20S 和 20R- C_{29} -规则甾烷在 C_{14} 、 C_{17} 位上的异构化作用将使 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 比值增至 0.7 左右(0.67~0.71 为平衡状态)^[26]。当 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 和 $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 20S/(20S+20R)值大于 0.4 时, 原油为成熟油。本区有机质的甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 20S/(20S+20R)为 0.41~0.61(平均值为 0.45), C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 比值为 0.35~0.42(平均值为 0.39), 均表明有机质成熟度高。

在甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 20S/(20S+20R)- $C_{29}\alpha\beta\beta/(C_{29}\alpha\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha\alpha)$ 关系图(见图 6)和二升藿烷 C_{32} 22S/22R- $\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 C_{29} 20S/(20S+20R)关系图(见图 7)上, 矿石与围岩样品点均在成熟区域内, 表明矿石与围岩成熟度均较高。

上述讨论表明: 天柱大河边矿床的矿石和围岩有机质成熟度均较高, 两者经历了类似的地质作用过程。

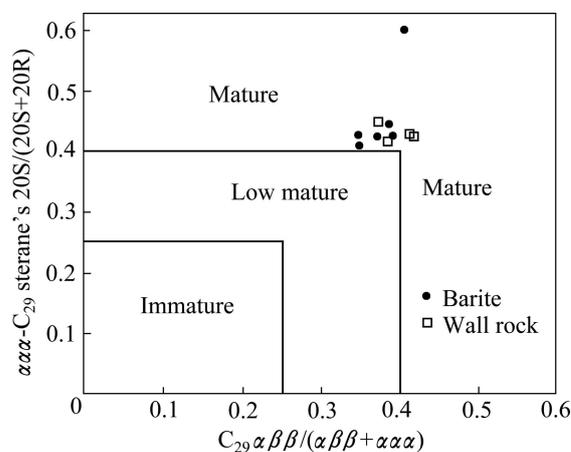


图 6 甾烷 $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 20S/(20S+20R)和 $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ 关系图

Fig. 6 Correlation between $\alpha\alpha\alpha$ - C_{29} 20S/(20S+20R) and $C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$

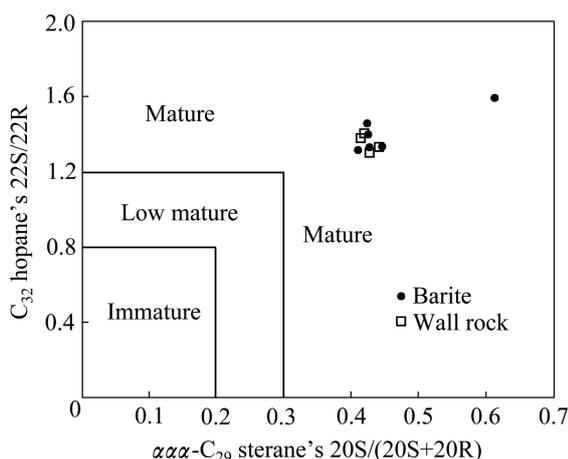


图7 二升藿烷 $C_{32}22S/22R$ - $\alpha\alpha$ 和甾烷 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 关系图

Fig. 7 Correlation between C_{32} hopane's $22S/22R$ and $\alpha\alpha$ - C_{29} sterane's $20S/(20S+20R)$

4.2 有机质来源

烃源岩正构烷烃的组成常用来反映母质来源,有机质来自低等水生浮游生物类脂体源母质的主峰碳具有较低的碳数,高碳数相对较少,色谱图上呈单驼峰型,主峰碳为 $C_{15}\sim C_{21}$;有机质来源为高等植物的母质的主峰碳靠近相对较高的碳数,且高碳数的部分丰富,低碳数的部分较贫乏,呈后驼峰型,主峰碳为 $C_{25}\sim C_{29}$;混合型则是介于以上两者间,色谱图上呈双峰型^[27-29]。区内除样品 yd 为后高双峰型外,其余均为前高单峰型(见图3和表2)。前高单峰型样品中,除样品 sgt-2 和 sgt-3 主峰碳为 C_{19} ,其余皆为 C_{18} ,有机质主要来源为低等水生浮游生物类脂体源母质。

海相来源的有机质姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph) ≤ 2 ,陆相(高等植物) $Pr/Ph \geq 3$,湖相(藻) Pr/Ph 约为 $1\sim 3$ ^[23]。本区矿石和围岩中有机质的 Pr/Ph 值为 $0.22\sim 0.79$ (平均值为 0.54),显示出海相来源特征。

$\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 也常用来判断物质的来源:当 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 大于 1 ,则表明轻烃含量高,有机质来自海相生物;当 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 小于 1 ,则表明重烃含量较高,有机质来自陆相生物;当 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 接近 1 时,则表明有机质为海相陆相混合成因^[23],区内除了样品 yd 的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 值小于 1 外,其他的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 均大于 1 ;表明有机质以海相成因为主。

$(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 比值可以判断有机质的母质类型:当比值为 $0.6\sim 1.2$ 时,有机质属于陆相有机质输入型;当比值为 $1.5\sim 5.0$ 时,则有机质为海相有机质输入型;当区内 $(C_{21}+C_{22})/(C_{28}+C_{29})$ 比值为 $1.54\sim 4.43$,均值为 2.54 ,表明原始有机质为海相生物。

$C_{27}\text{-}C_{28}\text{-}C_{29}$ 的相对含量被广泛用来划分有机质的母质类型及沉积环境。图8所示为 $C_{27}\text{-}C_{28}\text{-}C_{29}$ 甾烷组成图,样品位于开阔海洋与浮游生物相之间,显示了海相沉积环境。

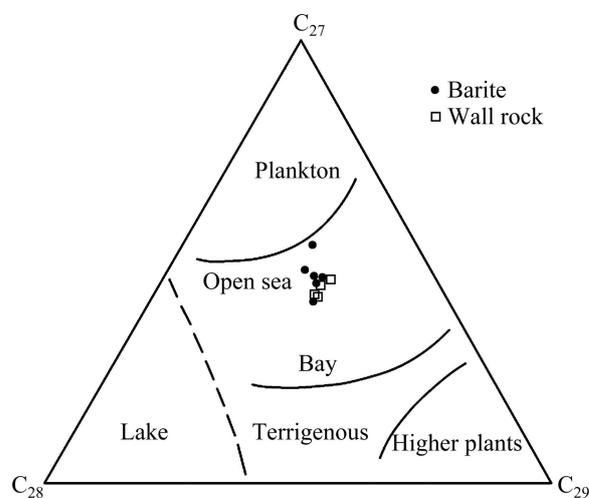


图8 有机质 $C_{27}\text{-}C_{28}\text{-}C_{29}$ 甾烷相对含量三角图^[30]

Fig. 8 Triangle-plot for contents of $C_{27}\text{-}C_{28}\text{-}C_{29}$ sterane^[30]

C_{27} 甾烷来源于低等水生生物和藻类, C_{29} 甾烷主要来自藻类(褐藻)和陆源高等植物,所以常用 $\Sigma C_{27}/C_{29}$ 来判断有机质的母源。若该比值高则表明有机质主要来自于海相浮游动植物,比值小则表明有较多陆源高等植物^[31]。本区测试样品的 $\Sigma C_{27}/C_{29}$ 比值为 $1.27\sim 2.08$ (平均值为 1.51),比值较高,也表明有机质主要来源于海相浮游生物。

三环萜烷系列化合物是微生物生油母质的标志物,在以低等水生微生物为主要母质的岩石中, C_{23} 三环萜烷相对富集;在以陆源有机质来源的岩石中, C_{20} 和 C_{21} 三环萜烷相对富集,故常用三环萜烷 C_{21}/C_{23} 比值来进行有机质的判识。在矿石和围岩中,三环萜烷 C_{21}/C_{23} 比值为 $0.71\sim 1.01$,均值为 0.87 , C_{23} 相对富集,具有低等水生微生物母质的特征。

图9所示为 $Pr/n\text{-}C_{17}$ 与 $Ph/n\text{-}C_{18}$ 交绘图,可以说有机质的类型及环境的氧化还原情况,样品落在还原环境的区域,页岩的沉积环境为还原环境,而且干酪根类型为海相藻类 II₁ 型(以海相低等藻类)。

样品中检测出丰度较高的 C_{24} 四环萜烷,具有胡萝卜素的原始母质,标志有机质中有细菌或某些藻类微生物^[32] 的贡献。胡萝卜烷可能是类胡萝卜素的还原产物,在喜盐性古细菌和光合细菌中含量最高,岩石中检出一定量的胡萝卜烷,也指示细菌是其生油母质。

上述生物标志化合物特征表明,矿石和围岩有机质均主要源自于海相菌藻类等低等浮游生物。

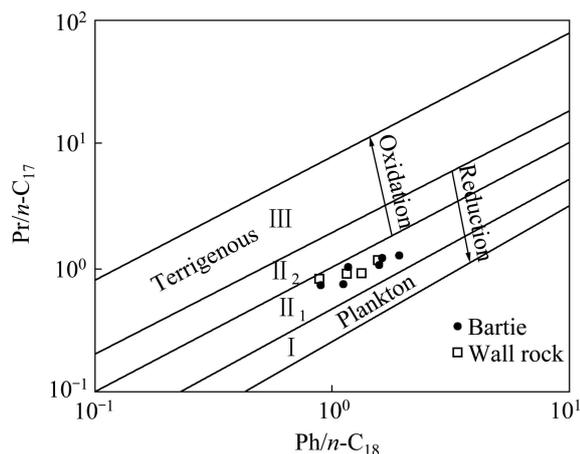


图 9 Ph/n-C₁₈ 与 Pr/n-C₁₇ 的交绘图

Fig. 9 Crossplot between Ph/n-C₁₈ and Pr/n-C₁₇

4.3 沉积环境

岩石中全硫(ΣS)是硫酸盐还原作用的产物, 其含量的高低反映岩层氧化还原性的高低。一般认为 ΣS 为 0.05% 时, 就表征具有还原性^[33]。区内 ΣS 为 2.82%~12.30%(均值为 7.99%), 远大于 0.05%, 表明区内具有较强的还原性。

由于异戊二稀烃类的姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)具有结构上的稳定性和较高的含量, Pr/Ph 比值成为常用的油源对比与沉积环境分析的标志化合物^[34]。姥鲛烷是在氧化条件下, 植醇基团经氧化为植烷酸再经脱羧而成的; 植烷则是在还原条件下, 植醇基团加氢脱水而成的。在强还原的沉积环境中, 常见强烈的植烷优势; 在高含盐环境中, 嗜盐菌等参加到沉积物有机质中并在成岩过程中被降解, 也可释放出大量的植烷; 而在弱氧化-弱还原环境中, 常具有姥鲛烷优势。PETERS 和 MOLDOWAN^[23]认为, Pr/Ph > 3.0 表明沉积物是在氧化条件下形成, 且有陆源有机质输入; Pr/Ph < 0.6 表明是还原环境, 且通常为超盐度环境; Pr/Ph 为 0.8~2.5 时不能作为古环境的标志。吴涛和李志文^[35]认为 Pr/Ph 和 水体盐度呈反比关系, 高盐度环境不仅有利于增强还原条件, 而且有利于喜盐性古细菌和细菌的繁衍, 从而提供植烷的补充来源, 有助于形成高植烷优势, 使 Pr/Ph 显著降低。区内 Pr/Ph 为 0.22~0.79, 平均值为 0.54, 并且大部分在 0.6 以下, 表明在地层沉积时的地球化学环境以还原条件为主, 具有一定的水体盐度。图 10 所示为 Pr/Ph-Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ 的三角图, 表明矿石样品位于半咸水—咸水环境。

伽马蜡烷是一种 C₃₀-三萜烷, HILLS 和 WHITEHEAD^[37]认为来源于四膜虫中的四膜虫醇, 四膜虫醇为细胞类脂, 广泛分布于原生动物和光合作用

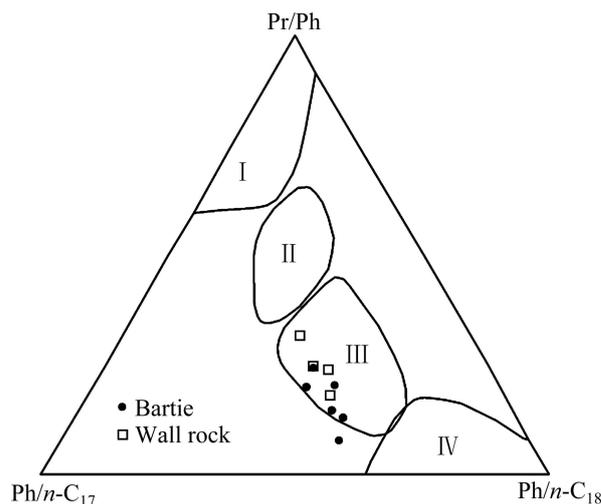


图 10 有机质的 Pr/Ph-Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ 三角图^[36]

Fig. 10 Triangular diagram for contents of Pr/Ph-Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ ratio^[36]. I—Lacustrine bog genesis; II—Fresh water lacustrine genesis; III—Semi-saline water and salt water genesis; VI—Salt lake genesis

细菌或其它生物体中。咸水还原环境适合于某种含有四膜虫醇类脂物微生物的繁殖, HUANG 和 MEINSCHEN^[38]认为高含量的伽马蜡烷是高盐度水体的沉积标志, 但伽马蜡烷和水介质的盐度并非正比关系, 其母源物只能在一定的盐度下发育生长; 常用伽马蜡烷指数(伽马蜡烷/C₃₀H)来表征盐度的高低, 伽马蜡烷含量高表明是强还原和高盐度环境。研究区内伽马蜡烷/C₃₀H 为 0.17~0.22, 均值为 0.20, 比值较高, 表明页岩沉积时期的水体为高盐度。

孕甾烷和升孕甾烷的高低代表着沉积水体的咸化程度成正比^[23]。样品的(孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇甾烷比值为 0.15~0.61(见表 3), 反映页岩沉积时的水体环境咸化程度较高。

β-胡萝卜素是一种全饱和的 C₄₀ 双环烷, 常用来指示强还原、盐水沉积的沉积环境, 区内 β-胡萝卜素含量较高, 代表区内具有强还原和盐水沉积的沉积环境。图 11 所示为伽马蜡烷/[0.5C₃₁(22S+22R)]与 Pr/Ph 的关系图(见图 11), 样品都落在咸水还原环境, 表明重晶石和围岩为咸水的还原环境。

伽马蜡烷指数和(孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇甾烷均表现为较高的盐度, 这可能是有外来物质的输入导致的, 即矿体沉积时有高盐度物质的输入。矿体中有机碳明显低于围岩中含量, 并且矿石氯仿沥青“ A ”含量较围岩具更大变幅, 有机质转化率明显高于围岩, 表明矿石成岩过程中的有机质受到成矿热液流体影响, 部分固相有机质裂解转化为可溶性有机质, 被成矿热液

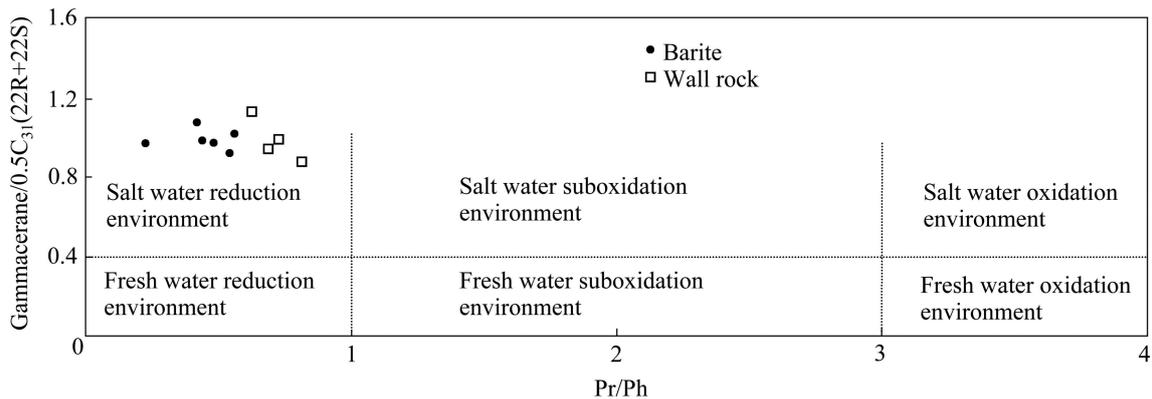


图 11 伽马蜡烷/[0.5C₃₁(22S+22R)]与 Pr/Ph 关系图

Fig. 11 Correlation between Gammacerane/[0.5C₃₁(22S+22R)] and Pr/Ph

带走,造成矿石有机质转化率升高和氯仿沥青“A”变幅增大。文献[11-16]根据地球化学特征和沉积构造特征研究得出重晶石矿床是海底喷流沉积形成的结论一致。并且猪圈湾(zjw)和大河边(dhb)矿体中含盐度指标值((孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇甾烷)比其他地区值大,且区内沉积时远离海岸线(>200 km),无淡水补给,表明在猪圈湾和大河边有高盐度的液体加入,推测热液喷口与两处相距较近。

上述有机化学特征表明:重晶石矿的沉积环境为还原沉积环境,水体为咸水,咸化程度较高;且在沉积过程中有热液混入,海底喷口在猪圈湾和大河边附近。

4.4 生物有机质成矿作用

区内出现的生物成矿作用主要有生物有机质富集成矿物质作用、生物有机质对成矿物质的运移作用和有机质对矿物质沉积环境的控制作用。

生物有机质富集成矿物质作用。主要包括菌藻类生物(主要是藻类表面多糖氧化后的羧基和羟基)对元素的吸附作用、藻类生物同化作用和生长代谢活动吸收大量的金属和非金属离子^[39]、沉积有机质的物理吸附作用(有机碳多孔)和化学吸附作用(有机质形成腐殖酸具有较强的络合和胶合作用)。

生物有机质对成矿物质具有运移作用。Ba²⁺与SO₄²⁻形成硫酸钡颗粒^[40]被生物吸附,可经过运移在其他地方沉淀。

有机质对矿物质沉积环境的控制作用。有机质是直接的强还原剂,羧酸阴离子是溶液中H⁺的主要来源或受体,它们直接或间接地控制了成矿流体的pH值。当有机质与不同氧化-还原状态的流体接触或混和时,能发生强烈的还原反应,且反应速率比水-岩反

应速率快,会造成流体系统的成矿物理化学参数(如温度、盐度、pH值和Eh值等)突变,致使成矿元素沉淀。

5 结论

1) 天柱大河边重晶石矿石及围岩中有机质丰度较高,达到较好的烃源岩级别。有机质CPI、ΣC₂₁-/ΣC₂₂₊、Ts/Tm、藿烷C₃₁22S/22R、aaaC₂₉20S/(20S+20R)和C₂₉甾烷αβ/(αβ+aaa)等成熟度参数分析结果和二升藿烷C₃₂22S/22R-aaa甾烷C₂₉20S/(20S+20R)关系图和aaa甾烷C₂₉20S/(20S+20R)-C₂₉αβ/(C₂₉αβ+C₂₉aaa)关系图表明重晶石矿石处于有机质热演化的高成熟阶段。

2) 根据饱和烃色谱图、碳分布特征、Pr/Ph、C₂₁/C₂₃、C₂₄四环萜烷、胡萝卜烷、ΣC₂₁-/ΣC₂₂₊、(C₂₁+C₂₂)/(C₂₈+C₂₉)和ΣC₂₇/C₂₉等特征,并结合C₂₇-C₂₈-C₂₉甾烷组成图及Pr/C₁₇与Ph/C₁₈交绘图,发现矿石和围岩有机质均主要源自于海相低等菌藻类浮游生物。

3) 根据岩石中全硫(ΣS)含量、Pr/Ph、伽马蜡烷、(孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇甾烷、伽马蜡烷/C₃₀H和β-胡萝卜烷等特征,并结合Pr/n-C₁₇与Ph/n-C₁₈交绘图、Pr/Ph-Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈组成图和伽马蜡烷/0.5C₃₁(22S+22R)与Pr/Ph关系图,可知沉积环境为还原沉积环境,水体为咸水,并且围岩碳含量高于矿体,表明沉积成矿过程中有热液混入;根据含盐度指标值((孕甾烷+升孕甾烷)/C₂₇甾烷)的分布特征,表明海底喷口在猪圈湾和大河边附近。

致谢:

在本文撰写过程中,得到中南大学赖健清教授的重要指导,特此致谢。

REFERENCES

- [1] Macqueen R W, Powel T G. Organic geochemistry of the Pin Point lead-zinc ore field and region, Northwest Territories, Canada[J]. *Economic Geology*, 1983, 78(1): 1-25.
- [2] 彭义伟, 顾雪祥, 吴程赟, 章永梅, 陈思尧. 黔西南灰家堡金矿田有机岩相学和地球化学[J]. *地学前缘*, 2013, 20(1): 117-128.
- PENG Yi-wei, GU Xue-xiang, WU Cheng-yun, ZHANG Yong-mei, CHEN Si-yao. Organic petrography and geochemistry of the Huijiabao gold field, Southwestern Guizhou[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(1): 117-128.
- [3] Broadbent G, Myers R, Wright J. Geology and origin of shale-hosted Zn-Pb-Ag mineralization at the Century deposit, Northwest Queensland, Australia[J]. *Economic Geology*, 1998, 93: 1264-1294.
- [4] 李 鏊, 严学英, 殷科华. 贵州高增早震旦世菱锰矿床的形成机理[J]. *矿产勘查*, 2013, 4(5): 513-518.
- LI Jun, YAN Xue-ying, YIN Ke-hua. The formation mechanism of the Early Sinian Gaozeng manganese deposit in Guizhou[J]. *Mineral Exploration*, 2013, 4(5): 513-518.
- [5] 戴传固, 郑启铃, 陈建书, 王 敏, 张 慧. 贵州雪峰-加里东构造旋回期成矿地质背景研究[J]. *地学前缘*, 2013, 20(6): 219-225.
- DAI Chuan-gu, ZHENG Qi-qian, CHEN Jian-shu, WANG Min, ZHANG Hui. The metallogenic geological background of the Xuefeng-Caledonian tectonic cycle in Guizhou, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(6): 219-225.
- [6] 侯东壮, 吴湘滨, 刘江龙, 吴德华, 葛丽萍. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 546-552.
- HOU Dong-zhuang, WU Xiang-bin, LIU Jiang-long, WU De-hua, GE Li-ping. Geochemical characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian black shale in Southeast Qian[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 546-552.
- [7] 王丽波, 久 凯, 曾维特, 付景龙, 赵 松. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价[J]. *岩石学报*, 2013, 29(9): 3263-3278.
- WANG Li-bo, JIU Kai, ZENG Wei-te, FU Jing-long, ZHAO Song. Characteristics of Lower Cambrian marine black shales and evaluation of shale gas prospective area in Qianbei area, Upper Yangtze region[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(9): 3263-3278.
- [8] 居中军, 王成彦, 尹 飞, 杨永强, 李敦飧. 石煤钒矿硫酸活化常压浸出提钒工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(7): 2061-2068.
- JU Zhong-jun, WANG Cheng-yan, YIN Fei, YANG Yong-qiang, LI Dun-fang. Process of vanadium extraction from stone coal vanadium ore by activated sulfuric acid leaching at atmospheric pressure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(7): 2061-2068.
- [9] 胡清洁. 新晃贡溪超大型重晶石矿床的岩石学特征与沉积成岩作用[J]. *湖南地质*, 1997, 16(2): 106-111.
- HU Qing-jie. Petrologic feature and depositional diagenesis of supermga barite deposit in Gongxi, Xinhuang[J]. *Hunan Geology*, 1997, 16(2): 106-111.
- [10] 夏 菲, 马东升, 潘家永, 陈少华, 曹双休, 孙占学, 刘成东, 郭国林. 天柱大河边-新晃重晶石矿床矿物组成特征电子探针研究[J]. *矿物学报*, 2005, 25(3): 289-294.
- XIA Fei, MA Dong-sheng, PAN Jia-yong, CHEN Shao-hua, CAO Shuang-xiu, SUN Zhan-xue, LIU Cheng-dong, GUO Guo-lin. EMP study of early cambrian barite deposits, in eastern Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(3): 289-294.
- [11] 韩善楚, 胡 凯, 曹 剑. 华南早寒武世黑色岩系重晶石矿床环带冰长石新发现及其意义[J]. *地质论评*, 2013, 59(6): 1143-1149.
- HAN Shan-chu, HU Kai, CAO Jian. First discovery of zoned hyalophane in the barite deposits hosted in early Cambrian black shales of south China and its geological implications[J]. *Geological Review*, 2013, 59(6): 1143-1149.
- [12] 杨瑞东, 魏怀瑞, 鲍 淼, 王 伟, 王 强. 贵州天柱上公塘-大河边寒武纪重晶石矿床海底热水喷流沉积结构、构造特征[J]. *地质论评*, 2007, 53(5): 675-682.
- YANG Rui-dong, WEI Huai-rui, BAO Miao, WANG Wei, WANG Qiang. Submarine hydrothermal venting-flowing sedimentary characters of the Cambrian Shanggongtang and Dahebian barite deposits, Tianzhu County, Guizhou Province[J]. *Geological Review*, 2007, 53(5): 675-682.
- [13] 魏怀瑞, 杨瑞东, 高军波, 王 伟. 贵州寒武系底部黑色岩系型矿床沉积构造特征研究[J]. *现代地质*, 2012, 26(4): 673-681.
- WEI Huai-rui, YANG Rui-dong, GAO Jun-bo, WANG Wei. Primary study on the sediment structures in black-shale-series deposits of the basal cambrian, Guizhou province[J]. *Geoscience*, 2012, 26(4): 673-681.
- [14] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 漆 亮, 肖加飞, 蒋国豪. 大河边-新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景[J]. *岩石学报*, 2002, 18(2): 247-256.
- FANG Wei-xuan, HU Rui-zhong, SU Wen-chao, QI Liang, XIAO Jia-fei, JIANG Guo-hao. Geochemical characteristics of Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits and analysis on its background of tectonic geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2002,

- 18(2): 247-256.
- [15] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪-天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1999, 35(6): 774-785.
WU Chao-dong, YANG Cheng-yun, CHEN Qi-ying. The hydrothermal sedimentary genesis of barite deposits in west Hunan and east Guizhou[J]. *Universitatis Pekinensis: Natural Sciences*, 1999, 35(6): 774-785.
- [16] 夏菲, 马东升, 潘家永, 孙占学, 曹双休, 聂文明, 吴凯. 贵州天柱大河边和玉屏重晶石矿床热水沉积成因的锶同位素证据[J]. 科学通报, 2004, 49(24): 2591-2594.
XIA Fei, MA Dong-sheng, PAN Jia-yong, SUN Zhan-xue, CAO Shuang-xiu, NIE Wen-ming, WU Kai. Strontium isotopic signature of hydrothermal sedimentation from Early Cambrian barite deposits in east Guizhou, China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(24): 2591-2594.
- [17] 吴卫芳, 潘家永, 夏菲, 陈益平. 贵州天柱大河边重晶石矿床硫同位素研究[J]. 东华理工大学学报: 自然科学版, 2009, 32(3): 205-208.
WU Wen-fang, PAN Jia-yong, XIA Fei, CHEN Yi-ping. Sulfur isotope of the Dahebian barite deposit, Tianzhu, Guizhou province[J]. *Journal of East China Institute of Technology: Natural Sciences*, 2009, 32(3): 205-208.
- [18] 彭军, 夏文杰, 伊海生. 湖南新晃贡溪重晶石矿床地质地球化学特征及成因分析[J]. 成都理工学院学报, 1999, 26(1): 92-96.
PENG Jun, XIA Wen-jie, YI Hai-sheng. Geological and geochemical characteristics and analysis of genesis of the Gongxi barite deposit, Xinhuang county, Hunan province[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 1999, 26(1): 92-96.
- [19] 高怀忠. 中国早寒武世重晶石及毒重石矿床的生物化学沉积成矿模式[J]. 矿物岩石, 1998, 18(2): 70-77.
GAO Huai-zhong. The biochemical sedimentary metallogenic model of baritic and witheritic deposits in Lower Cambrian in China[J]. *Mineral Petrol*, 1998, 18(2): 70-77.
- [20] 杨义录. 湘黔边境重晶石矿成矿地质背景及成矿模式浅析[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2010, 27(1): 43-48.
YANG Yi-lu. The metallogenic geological background and metallogenic model of the barite mineral in Hunan-Guizhou border[J]. *Journal of Guizhou University: Natural Sciences*, 2010, 27(1): 43-48.
- [21] 马慧英, 孙海清, 谢维. 扬子东南缘“南华纪”火山岩与沉积盆地演化[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(9): 2631-2640.
MA Hui-ying, SUN Hai-qing, XIE Wei. “Nanhuaian” volcanic rocks and sedimentary basin evolution in southeastern margin of Yangtze platform[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(9): 2631-2640.
- [22] 项礼文. 中国地层(4): 中国的寒武系[M]. 北京: 地质出版社, 1981: 13-86.
- XIANG Li-wen. *Stratigraphy of China(4): Cambrian of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981: 13-86.
- [23] PETERS K E, MOLDOVAN J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1993: 62-79.
- [24] 徐国盛, 李仲东, 罗小平, 宋荣彩. 石油与天然气地质学[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 96-105.
XU Guo-sheng, LI Zhong-dong, LUO Xiao-ping, SONG Rong-cai. *Petroleum and natural gas geology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012: 96-105.
- [25] SEIFERT W K, MOLDOVAN J M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1980, 12: 229-237.
- [26] SEIFERT W K, MOLDOVAN J M. Use of biological markers in petroleum exploration[C]// JOHN R B. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Amsterdam: Elsevier, 1986: 261-290.
- [27] MACKENZIE A S. Application of biological markers in petroleum geochemistry[M]. London: Academic Press, 1984: 23-79.
- [28] MOLDOVAN J M, FAGO F J. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1986, 50(3): 343-351.
- [29] MOLDOVAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69: 1255-1268.
- [30] PETERS K E, SNEDDEN J W, SULAEMAN A. A new geochemical-sequence stratigraphic model for the Mahakam delta and Makassar slope, Kalimantan, Indonesia[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2000, 84(1): 12-44.
- [31] 何江林, 王剑, 付修根, 孙涛, 申家年. 羌塘盆地胜利河油页岩有机地球化学特征及意义[J]. 沉积学报, 2010, 28(3): 626-634.
HE Jiang-lin, WANG Jian, FU Xiu-gen, SUN Tao, SHEN Jia-nian. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli river oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(3): 626-634.
- [32] SCHOELL M, HWANG R J, CARLSON R M K. Carbon isotopic composition of individual bio-markers in gilsonites[J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 673-683.
- [33] 吴伯林. 中国西北地区中生代盆地砂岩型铀矿地质与成矿作用[D]. 西安: 西北大学, 2005: 90-95.
WU Bo-lin. *Mineralization of sandstone uranium in Cenozoic basin in the northwest of China*[D]. Xi'an: Northwest University, 2005: 90-95.

- [34] VOLKMAN J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 9(3): 83-99.
- [35] 吴涛, 李志文. 沧东断裂的前第三纪属性及在油气勘探领域的意义[C]// 赵重远, 刘池洋, 姚远. 含油气盆地地质学研究进展. 西安: 西北大学出版社, 1993: 109-118.
WU Tao, LI Zhi-wen. Attribute in the third century and significance in oil and gas exploration of Cangdong fault[C]// ZHAO Chong-yuan, LIU Chi-yang, YAO Yuan. *The Research Progresses of Petroliferous Basin Geology*. Xi'an: Northwest University Press, 1993: 109-118.
- [36] 侯读杰, 冯子辉. 有机地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 150-186.
HOU Du-jie, FENG Zi-hui. *Oil and gas geochemistry*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 150-186.
- [37] HILLS I R, WHITEHEAD E V. Triterpanes in optically active petroleum distillates[J]. *Nature*, 1966, 209: 977-979.
- [38] HUANG W Y, MEINSCHEN G. Sterols as ecological indicators[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(5): 739-745.
- [39] 施春华, 曹剑, 胡凯, 边立曾, 韩善楚, 姚素平. 黑色岩系矿床成因及其海水、热水与生物有机成矿作用[J]. *地学前缘*, 2013, 20(1): 19-31.
SHI Chun-hua, CAO Jian, HU Kai, BIAN Li-zeng, HAN Shan-chu, YAO Su-ping. A review of origins of mineral deposits hosted in black rock series and mineralizing functions of their sea water, hydrothermal fluid and bio-organics[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(1): 19-31.
- [40] CLARK S H B, POOLE P G, WANG Z C. Comparison of some sediment-hosted, stratiform barite deposits in China, the United States, and India[J]. *Ore Geology Reviews*, 2004, 24: 85-101.

(编辑 王超)