

西成矿田泥盆系铅锌矿床中的有机成矿作用

朱弟成^{1,2}, 朱利东¹, 林 丽¹, 熊永柱¹, 庞艳春¹, 付修根¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610059; 2. 成都地质矿产研究所, 四川成都 610082)

摘要: 西成矿田是秦岭多金属成矿带最重要的铅锌矿田之一。从有机地球化学特征、有机质和有机分子与金属元素的关系、矿石、围岩及与矿石共生的炭沥青的元素分析及有机流体萃取金属元素的模拟实验方面出发, 探讨了有机质在西成铅锌矿田形成过程中的作用。结果表明: (1) 与矿化有关的岩石(硅质岩和灰岩), 主峰碳数均为 nC_{18} , 中间支链烷烃、伽玛蜡烷、胡萝卜烷系列含量比非矿化岩石高; (2) 与矿化有关岩石(硅质岩和大理岩)的生物母源以菌藻类低等生物为主, 并有陆源母质混入, 矿床形成于还原环境, 矿床中存在来源相同或相似的异源有机质; (3) Pb、Zn 元素与芳烃、氯芳烃“*A*”、非烃+沥青呈显著的负相关; 与非烃、有机硫、有机硫/(有机碳 $\times 1.22$)比值呈正相关关系; Pb、Zn 元素与正构烷烃、甾萜烷、胡萝卜烷等有机分子丰度具正相关关系, 而与 $w(\sum C_{22}^-)/w(\sum C_{22}^+)$ 、 $w(\text{三环萜烷})/w(\text{四环萜烷})$ 、 $w(C_{20}+C_{21})/w(C_{23}+C_{24})$ 及 $w(\text{萜烷})/w(\text{甾烷})$ 等有机分子比值具负相关关系; (4) 炭沥青与围岩、矿石中子活化分析结果表明, 在后期改造成矿作用中, 炭沥青与矿石有紧密联系, 有机质和成矿元素一起在改造成矿期抵达成矿部位并参与了成矿; (5) 模拟实验表明, 在热水流体中, 有机水的加入增大了对 Pb、Zn 元素的溶解能力, 增加了岩样释放成矿元素的能力, 有机质在热水流体运移过程中确实对成矿元素发生了作用。在此基础上, 提出生物有机质在西成地区铅锌矿床的形成过程中发挥了重要作用。

关键词: 有机成矿作用; 铅锌矿床; 泥盆系; 西成矿田。

中图分类号: P571 文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)02-0201-08

作者简介: 朱弟成(1972-), 男, 中国地质大学(北京)在读博士, 主要从事构造地质学和生物成矿作用研究。E-mail: cdzdc@cgs.gov.cn

有机成矿作用是指生物衍生产生的有机质在沉积、成岩、成矿过程中对成矿元素发生的作用, 它包括有机质及各种有机流体对成矿元素的吸附、络合、运移、卸载、聚集等成矿过程。虽然早在 20 世纪 30 年代就有学者意识到有机成矿方面的问题, 但只是到了最近十多年来才取得了重要进展^[1~13]。这些研究主要集中在金属矿床中有机质的发现、矿石中有机地球特征的研究和有机溶液及石油对金属元素的迁移和富集作用^[14~16]。而忽略了从有机地球化学特征、有机质和有机分子与金属元素的关系、矿石、围岩及与矿石共生的炭沥青的元素分析及有机流体萃取金属元素的模拟实验方面进行金属的有机成矿作用方面的探讨。

西秦岭是我国重要的多金属成矿带, 矿产资源

极为丰富, 这些矿床无一例外地都含有大量的生物和丰富的有机质。前人在研究拉尔玛金矿^[17]和东北寨金矿^[18]时已经证实, 赋存于其含矿岩系中的藻类生物对矿床的形成发挥了重要的甚至是关键性的作用。对于严格受中泥盆统控制的西成铅锌矿床而言, 野外观察和室内分析表明: (1) 铅锌矿体多产于下伏生物礁灰岩和上覆炭质千枚岩之间的接触部位偏碳酸盐岩一侧; (2) 铅锌矿石多呈深灰—灰黑色, 特别是洛坝铅锌矿床, 其赋矿岩系全为深黑色, 矿石中出现了炭沥青; (3) 铅锌矿床含矿层的有机碳含量, 均表现出从远离矿体的围岩到近矿体逐渐增高的现象, 并与成矿物质 Pb、Zn 的变化趋势有着很好的一致性; (4) 矿石包裹体资料表明^[19], CH_4 含量较高。那么, 岩石、矿石中的有机质在矿床形成过程中是否对成矿发生作用? 无疑应当成为铅锌矿床成因研究和有机成矿作用研究共同关注的焦点, 也是本文研究的重点。

收稿日期: 2002-05-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 49973030); 国家青年自然科学基金(No. Qn979820)。

表 1 西成矿田岩(矿)石氯芳沥青族组成及有机碳、有机硫含量

Table 1 Content of chloroform asphalt components, organic matter and organic sulfur in rocks/ores of Xicheng ore field

样品编号	岩性	$\omega(\text{有机碳})/\%$	$\omega(\text{有机硫})/\%$	氯芳沥青 “A”/10 ⁻⁶	$\omega(\text{氯芳沥青族组成})/\%$				$\omega(\text{总烃})/\omega(\text{非+沥})$
					饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	
邓家山	Bd1 炭质千枚岩	5.15	3.27	129.0	39.94	23.05	16.89	20.12	1.702
	Bd2 硅化灰岩	0.19	0.02	133.0	46.69	23.03	14.51	15.77	2.303
	Bd6 含矿硅质岩	0.13	5.35	49.0	41.98	10.69	36.64	10.69	1.113
	Bd4 生物碎屑灰岩	0.25	0.14	73.0	28.42	16.94	15.30	39.34	0.830
毕家山	Bb6 炭质千枚岩	0.33	0.74	12.6	38.62	20.35	29.05	11.98	1.437
	Bb4 黑色块状硅质岩	0.70	3.33	12.3	35.63	17.82	33.62	12.93	1.148
	Bb9 黑色微晶灰岩	0.82	0.98	77.0	38.54	17.07	31.22	13.17	1.253
洛坝	B3-750-b1 炭质千枚岩	5.88	3.19	303.0	36.49	14.40	29.58	19.53	1.036
	B3-b8 硅化灰岩	0.52	0.19	155.0	45.80	17.56	22.90	13.74	1.729

1 有机地球化学特征及意义

西成矿田中的铅锌矿床主要有 2 类,一是类产于中泥盆统安家岔组下部的层状矿床,含矿岩系主要为变泥质粉砂岩和粉砂质泥岩互层的条带和其中的富碳酸盐矿物层。另一类是产于中泥盆统西汉水组的硅岩型矿床,矿体主要位于碳酸盐岩与千枚岩接触部位的硅质岩中。前者如厂坝铅锌矿床,后者如邓家山、毕家山、陇南洛坝铅锌矿床。

本文主要以第二类铅锌矿床为研究对象,系统选择该类铅锌矿床中的新鲜岩(矿)石样品,将碎至 140 目的样品分成 2 份,一份用原子吸收光谱法测定成矿元素 Pb、Zn、Ag 的含量(由成都理工学院现代测试分析研究中心分析室测试);另一份抽提后将饱和烃进行色质联机分析(由中国科学院广州地球化学研究所测试)。

1.1 有机质组成

有机地球分析结果表明(表 1),毕家山含矿地层岩矿石的氯芳沥青“A”含量要低于邓家山和陇南洛坝,陇南洛坝铅锌矿床岩矿石的氯芳沥青“A”含量最高。氯芳沥青“A”含量在不同岩性中又有不同表现,与矿化有关的硅质岩和硅化灰岩,其氯芳沥青“A”含量要低于非矿化岩石。

从有机碳含量来看,本文的测试结果与整个区域上的变化特征有一定差异,在矿化岩石或矿石中,有机碳含量较低,炭质千枚岩中,有机碳含量要高出 1 个数量级,这可能是在热水改造成矿作用中,异地迁移来的有机质,在运移至成矿部位后,随着成矿元素的卸载释放,部分有机质被上覆炭质千枚岩中吸附能力极强的粘土矿物吸附所表现出来的一种结果。

从有机硫含量来看,含矿岩石和炭质千枚岩中

含有大量的有机硫。在邓家山铅锌矿床和毕家山铅锌矿床的含矿硅质岩中,其含量高达 5.35% 和 3.33%,在邓家山和陇南洛坝铅锌矿床含矿层的上覆炭质千枚岩中,其含量也分别为 3.27% 和 3.19%。笔者认为,这种高有机硫含量的特点,可能反映了其成矿流体和成矿环境的一种独特性质。

氯芳沥青“A”各族组成分离结果显示,岩矿石中饱和烃含量较高,芳烃变化无一定规律,非烃组成中,以含矿硅质岩(如邓家山、毕家山)含量较高,沥青质组成中,邓家山铅锌矿床含矿硅质岩含量最低而生物碎屑灰岩含量却最高。 $\omega(\text{总烃})/\omega(\text{非+沥})$ 比值除邓家山铅锌矿床的生物碎屑灰岩较低(小于 1)之外,其他样品的对应比值均较高(大于 1),反映了这些样品中的有机质具有较高的成熟度。

1.2 有机分子组成

在正构烷烃分布上,碳数分布多介于 $nC_{14} \sim nC_{33}$,主峰碳为 nC_{17} 或 nC_{18} ,仅生物碎屑灰岩表现出前高后低的双峰型,前主峰为 nC_{17} 、后主峰为 nC_{29} 。在碳数分布方面,有意义的是与矿化有关的岩石(如含矿硅质岩),其主峰碳数均为 nC_{18} ,反映了该类与矿化有关的岩石(硅质岩和灰岩)的生物母源以菌藻类低等生物为主并有陆源母质混入。正构烷烃轻/重比表现出了一种独特的现象:从下伏岩石到上覆炭质千枚岩逐渐增大(特别是在邓家山铅锌矿床的表现尤为明显),这可能是异源有机质向上运移,轻组分在上覆岩层中聚集的结果。

支链烷烃包括类异戊二烯烃和中间支链烷烃。岩矿石样品中出现了丰富的类异戊二烯烃,包括异十六烷(iC_{17})、降姥鲛烷(iC_{18})、姥鲛烷(Pr 即 iC_{19})、植烷(Ph 即 iC_{20})、 iC_{21} 和 iC_{22} 等,未检测出其他碳数更高的类异戊二烯烃。不同矿床不同样品均有较高

的类异戊二烯烃丰度,其含量仅低于正构烷烃。其 $w(\text{Pr})/w(\text{Ph})$ 比值均小于 1。检测出的中间支链烷烃主要分布于 $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{18}$ 之间,包括 5,12-二甲基十七烷、4,13-二甲基十七烷、3,12-二甲基十七烷、5,6-二甲基十七烷等。与其他有机分子相比,中间支链烷烃丰度较高,并且在与矿化有关的岩石(如邓家山铅锌矿床的含矿硅质岩)中其含量偏高。

9 个岩矿石样品中,检测出了丰度不等的环烷烃有机分子,包括单环烷烃和多环烷烃 2 大系列。单环烷烃包括正烷基环己烷和甲基烷基环己烷系列有机分子。多环烷烃包括萜烷和甾烷 2 个系列的有机分子。在西成地区铅锌矿床 9 件岩矿石样品中均检测出了大量的萜烷类有机分子。长链三萜烷碳数分布集中在 $\text{C}_{19} \sim \text{C}_{27}$ 之间,以藿烷结构为骨架的五环三萜烷碳数分布多集中在 $\text{C}_{27} \sim \text{C}_{32}$ 之间。在这些矿床中,长链三萜烷和五环三萜烷表现出如下差异:与矿化有关的岩石及灰岩类以五环三萜烷为主,而在炭质千枚岩中,则以长链三萜烷为主。甾烷类有机分子中,检测出了孕甾烷系列、重排甾烷系列、规则甾烷系列及少量 4-甲基甾烷。其中以规则甾烷的丰度最高。孕甾烷系列包括孕甾烷、升孕甾烷和二升孕甾烷,丰度以孕甾烷最高。重排甾烷系列碳数分布在 $\text{C}_{27} \sim \text{C}_{29}$,包括重排胆甾烷、重排麦角甾烷和重排谷甾烷及其同分异构体。规则甾烷组成中,炭质千枚岩主要以 C_{27} 胆甾烷为主,矿化岩石及灰岩类均以 C_{29} 谷甾烷占优势。矿化有关岩石(硅质岩和灰岩)中甾烷的这种分布特征表明,生物母源有陆源母质的混入。

研究的所有样品均检测到了伽玛蜡烷,与矿化有关的岩石含量较高。样品中还检测到的胡萝卜烷系列,在与矿化有关的岩石中其含量均较高,这暗示矿床形成于还原环境。

在西成地区铅锌矿床中,检测到的芳烃有机分子包括烷基噻吩、含硫芳烃、菲及其同系物、长链烷基苯系列化合物,但它们的丰度均较低。

上述这些有机分子特征表明,与矿化有关岩石(硅质岩和灰岩)的生物母源以菌藻类低等生物为主并有陆源母质混入。铅锌矿床形成于还原环境。

2 有机质、有机分子与金属元素的关系

众所周知,有机分子是从分子级水平去研究赋存于岩石和地层中的各种生物及有机质属性。目前

无论是在金属还是非金属矿床中,有机分子研究都得到了广泛应用^[17,20~23]。但现有资料表明,这种应用多着重于以下 3 个方面:(1)运用有机分子属性追踪与其有成因联系的生物种属;(2)运用有机分子属性确定沉积古环境;(3)运用有机分子指标探讨有机质来源及演化特征。而研究有机分子与成矿元素之间关系的工作却开展得很薄弱,仅刘文均等^[21]、Charef 等^[24]在各自的研究中有过零星报道。有机质与成矿元素发生作用,必然会在有机分子的分布特征上有所反映。因此,除了有机质外,笔者着重从有机分子的新视角去探讨有机分子与成矿元素之间的内在关系,试图为有机质是否参与铅锌成矿提供有机分子上的证据。

2.1 有机质与金属元素相关关系分析

有机质与金属元素相关关系分析表明,Pb、Zn、Ag 与非烃、有机硫、有机硫/(有机碳 $\times 1.22$)比值均呈正相关(图 1a,1b,1c),而与芳烃、氯仿沥青“A”呈显著的负相关关系(图 1d,1e)。

众所周知,现今地质体中的有机碳含量,实际上是各种有机质经生化阶段的消耗、成岩演化阶段烃类的形成、演化和排驱过程之后,与有机质有成因联系的碳元素的残余部分。这种残余的有机碳与残余有机质之间具有一定的比例关系,目前一般选用

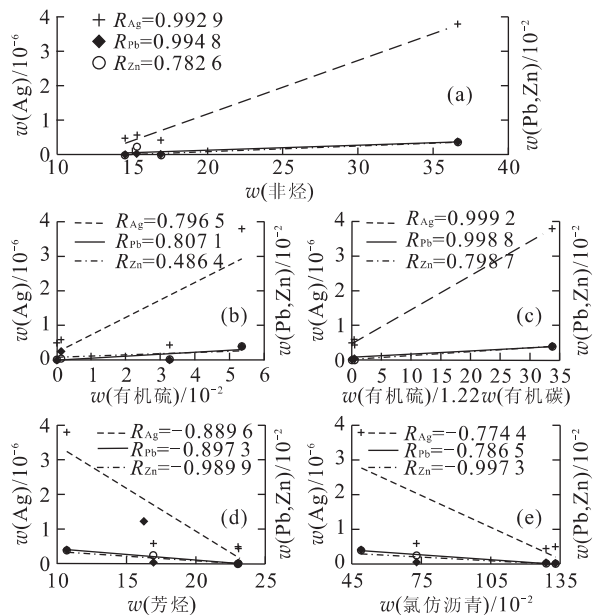


图 1 金属元素含量与有机质组分之间的关系(数据见表 1, 2)

Fig. 1 Correlation between organic matter components and Ag-Pb-Zn metallic elements

表 2 西成矿田有机分子丰度及 Pb、Zn 元素含量

Table 2 Organic molecular abundances and Pb-Zn elements content in Xicheng ore field

样品编号	Bd1	Bd2	Bd6	Bd4	Bb4	Bb6	Bb9	B3-750-b1	B3-b8
岩性	炭质千枚岩	硅化灰岩	含矿硅质岩	生物碎屑灰岩	黑色块状硅质岩	炭质千枚岩	黑色微晶灰岩	炭质千枚岩	硅化灰岩
$w(\text{Ag})/10^{-6}$	0.440	0.500	3.790	0.590	0.450	0.450	0.360	0.470	0.570
$w(\text{Pb})/10^{-2}$	0.034	0.026	0.400	0.050	0.450	0.031	0.030	0.036	0.041
$w(\text{Zn})/10^{-2}$	0.008	0.004	0.390	0.250	0.033	0.019	0.010	0.017	0.020
$w(\text{正构烷烃})/\%$	26.793 7	24.012	53.510 8	71.356 1	27.782 9	25.854 9	28.742 1	28.244 7	30.613 5
$w(\text{胡萝卜烷})/\%$	0.004 1	0.001 4	5.084 1	0.692 5	0.014 0	1.722 1	0.645 6	2.224 7	0.001 1
$w(\text{萜烷})/\%$	0.682 1	0.591 5	1.168 5	0.741 7	0.836 5	1.011 5	0.945 3	0.923 9	0.654 2
$w(\text{甾烷})/\%$	0.143 5	0.100 3	0.568 6	0.224 3	0.158 6	0.341 6	0.214	0.338 3	0.118 3
$w(\text{萜烷})/w(\text{甾烷})$	4.753 3	5.897 3	2.055 0	3.306 7	5.274 3	2.961 1	4.417 3	2.731 0	5.530 0
$w(\text{三环萜烷})/w(\text{四环萜烷})$	62.835 1	85.569 2	20.030 8	17.597 8	73.190 0	42.873 4	56.266 7	45.496 1	77.784 8
$w(\sum C_{22}^-)/w(\sum C_{22}^+)$	3.880 7	6.249 9	1.485 3	0.683 3	6.965 0	4.250 3	4.486 2	5.853 1	7.910 6
$w(C_{20}+C_{21})/w(C_{23}+C_{24})$	1.319 6	1.725 3	0.900 6	1.036 5	1.754 2	1.163 8	1.429 8	1.419 6	1.705 1

表中为有机分子丰度,计算方法见公式(1).

1.22作为比例系数,也就是说,残余有机碳乘以1.22之积,近似地表征了地质体中残余有机质的含量.因此, $w(\text{有机硫})/1.22w(\text{有机碳})$ 实际上代表了经过成岩演化后有机硫在残余有机质中的占有量.研究表明,这些岩矿石中的有机硫,是以各种有机化合物形式赋存于可溶有机质(氯芳沥青“A”)和不溶有机质(干酪根)中.在西成地区的铅锌矿床中,既然饱和烃不可能含有硫元素,含硫芳烃丰度又极低,那么在可溶有机质组成中,硫元素就只能以有机化合物形式存在于非烃、沥青质中.因此,成矿元素与有机硫、 $w(\text{有机硫})/1.22w(\text{有机碳})$ 比值呈正相关的本质原因在于成矿元素的亲硫性.

氯芳沥青“A”是岩石中的可溶有机质,是具有游离性、还原性的沥青.它由饱和烃、芳烃、非烃和沥青质组成.饱和烃以C—C键相连,热稳定性差,易于分解.芳烃由芳环构成,虽然与饱和烃相比具有更强的热稳定性,但当有机质处于高成熟度阶段时,部分芳环也会开环裂解生成还原性气体.沥青质在受热改造作用中,当温度达到300~350℃时(与成矿温度相当),其中的含氧基团消失、金属有机络合物发生分解,生成还原性气体并释放出金属元素.非烃主要是由含氧、氮、硫3种元素的有机化合物组成.含氧化合物具有热不稳定性,它们在有机质处于未成熟到低成熟阶段时含量较高,而对处于高演化阶段的有机质而言,很少或不含这些化合物.含硫化物主要有硫醇、硫化物、噻吩类化合物等,硫醇和硫化物类对热不稳定,受热后易于分解成元素硫和噻吩类化合物;噻吩类是含有1个硫原子和4个碳原

子的不饱和五员环化合物,在成熟度较高的有机质中,二苯并噻吩是主要的硫化物.含氮化合物多具有芳香结构,如卞啉、吡啶、喹啉、咪唑和吡咯等,它们性质稳定,不易因热演化分解.非烃中的卞啉,常常与金属结合形成金属有机化合物.因此笔者认为,成矿元素Pb、Zn、Ag与芳烃、氯芳沥青“A”显著负相关而非烃呈正相关的根本原因在于:各种有机质组成因热演化分解形成大量的还原性气体(CH₄、H₂S)以及沥青质中金属—有机络合物的分解释放出金属元素,产生成矿物质的卸载、聚集以及含硫芳烃丰度的降低以致消失等现象,金属元素进入了性质稳定的含氮化合物结构单元导致它们与非烃含量具正相关关系.

2.2 有机分子与金属元素相关关系分析

根据质谱分析数据,选择有机分子的峰面积对各类有机分子系列进行定量,其中有机分子的丰度是通过下式定量的:

某有机分子丰度 =

$$\frac{\sum \text{该系列每个有机分子的峰面积}}{\sum \text{所有有机分子的峰面积}} \times 100\%. \quad (1)$$

结果见表2.表中所采用的分析数据,原子吸收光谱由成都理工学院现代测试分析研究中心分析室测试,色质分析由中国科学院广州地球化学研究所测试.

(1)有机分子丰度与Pb、Zn、Ag元素的关系. Zn与正构烷烃丰度有较强的正相关性,相关系数为0.855 2, Pb与正构烷烃的相关系数很低,只有0.201 1, Ag居中,为0.482 7(图2a). Pb、Zn、Ag与胡萝卜烷丰度也具有一定的正相关性,相关系数分

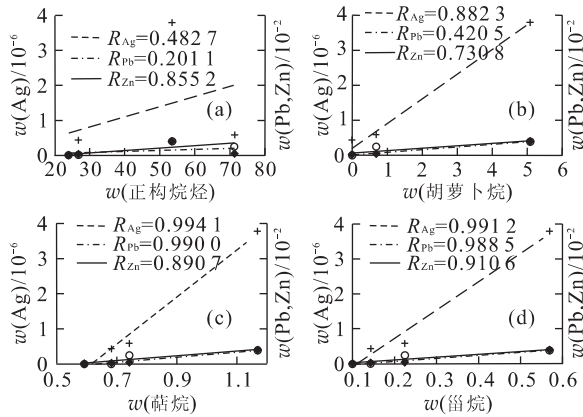


图 2 金属元素含量与有机分子丰度的正相关关系(数据见表 2)

Fig. 2 Positive correlation between metallic elements content and abundance of organic molecule

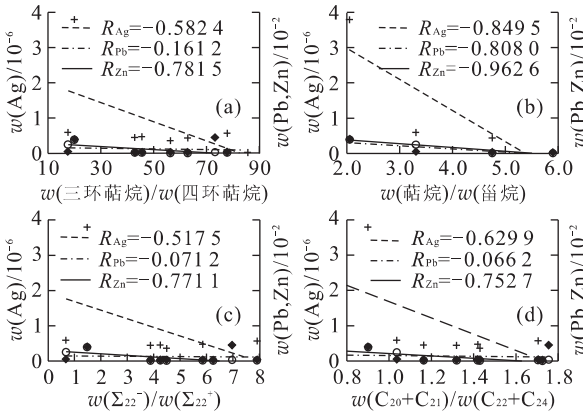


图 3 金属元素与有机分子比值的负相关关系(数据见表 2)

Fig. 3 Negative correlation between metallic elements content and organic molecules ratios

别为 0.420 5, 0.730 8, 0.882 3(图 2b); Pb、Zn、Ag 与萜烷、甾烷丰度具有很强的正相关性, 相关系数分别为 0.99, 0.890 7, 0.994 1 和 0.988 5, 0.910 6, 0.991 2(图 2c, 2d)。上述相关性分析表明, 在西成矿田铅锌矿床中, 有机分子丰度与 Pb、Zn、Ag 元素含量均具有一定程度的正相关关系(图 2)。

(2) 有机分子比值与 Pb、Zn、Ag 元素的关系。如图 3, 上述相关性分析表明, 在西成铅锌矿床中, Pb、Zn、Ag 等成矿元素与有机分子比值均表现出一种负相关性(图 3), 并以 Zn 与有机分子比值具明显的负相关性和 Pb 与有机分子有微弱的负相关性为特征。

从上面的分析可以看到, 在秦岭铅锌矿床中, 有机分子与 Pb、Zn、Ag 元素均表现出这样一种趋势:

有机分子丰度与 Pb、Zn、Ag 元素含量正相关, 而有机分子比值则与 Pb、Zn、Ag 元素含量负相关。这种现象是偶然还是必然?

由于 Pb、Zn 元素在周期表中所处的位置不同, 它们的原子半径、原子量、核电荷数、离子半径以及负电性的差别较大, 决定了 Pb、Zn 元素在化学性质上的差异, 导致它们具有不同的地球化学行为。在化学性质上, Zn 比 Pb 性质活泼, 更易于迁移。正构烷烃分子直径小, 粘度低, 与其他有机分子相比, 更易于运移。Zn 的这种易迁移性和正构烷烃的易运移性决定了它们在地球化学行为上具有良好的一致性。Zn 与正构烷烃丰度较强的正相关关系正是这种一致性的表现。Charef 等^[24]在研究突尼斯某地位于三叠系底辟构造边缘的白垩系碳酸盐岩中铅锌矿床的成因时, 在围岩中发现 Pb、Zn 的丰度和 $w(\text{三萜烷})/w(\text{甾烷})$ 比值之间存在相关关系, 并认为这种关系证明了生物活动参与 Pb、Zn 成矿作用。因此, 本文研究中 Pb、Zn 含量与甾烷、萜烷丰度具很强正相关性的事实, 正是生物有机质参与 Pb、Zn 成矿作用的一种重要证据。众所周知, 胡萝卜烷是一种还原环境的有机分子指标^[25, 26], 其丰度的高低取决于环境还原程度的强弱, 环境的还原程度又取决于古环境的封闭程度和环境中有有机质的数量, 在古环境封闭程度相近的情况下, 其还原程度显然与有机质数量有关。胡萝卜烷丰度高, 表明古环境的还原性强, 有机质数量高, 这种高含量的有机质自然携带了高含量的金属成矿元素, 这些高含量的金属成矿元素在矿化作用发生时, 就可以卸载释放出较高数量的金属成矿元素, 从而表现出胡萝卜烷丰度与 Pb、Zn、Ag 等金属成矿元素较强的正相关性。

Gize 等^[3]认为, 有机质抽提物中低分子组成的重的正构烷烃($C_{15} \sim C_{19}$)的相对增加是发生矿化作用的重要标志。本文研究中各种有机分子参数 $w(\sum C_{22}^-)/w(\sum C_{22}^+)$ 、 $w(\text{三环萜烷})/w(\text{四环萜烷})$ 、 $w(C_{20} + C_{21})/w(C_{23} + C_{24})$ 及 $w(\text{萜烷})/w(\text{甾烷})$ 比值的增大, 表明轻组分含量的相对增加, 笔者认为这种变化正是由于矿化作用造成的。由于矿化作用, 长链化合物断链、环状化合物开环断裂形成低分子量的有机分子, 导致轻组分的相对增加, 同时赋存于有机质中的金属成矿元素被卸载释放, 导致有机质中成矿元素含量的下降, 从而产生金属成矿元素 Pb、Zn、Ag 与各种有机分子比值呈现出比较明显的负相关关系。

通过上面有机分子与成矿元素关系的研究表明:在西秦岭铅锌矿床中,Pb、Zn、Ag 与正构烷烃、甾萜烷、胡萝卜烷等有机分子丰度具有正相关关系,它们与 $w(\sum C_{22}^-)/w(\sum C_{22}^+)$ 、 $w(\text{三环萜烷})/w(\text{四环萜烷})$ 、 $w(C_{20}+C_{21})/w(C_{23}+C_{24})$ 及 $w(\text{萜烷})/w(\text{甾烷})$ 等有机分子比值具负相关关系,并且后者具有矿化指示意义。

3 有机成矿作用其他方面的证据

在西成地区的铅锌矿床中,从泥盆系地层吴家山组→安家岔组→西汉水组,成矿元素 Pb、Zn 含量依次增高,在西汉水组(赋矿层位)达到最高,具有向上富集的趋势。从远离矿体的围岩到近矿体,有机碳含量均表现出逐渐增高的趋势,并与成矿元素 Cu、Pb、Zn 的变化有着很好的一致性。其次,炭沥青与围岩、矿石中子活化分析结果表明,炭沥青与矿石具有紧密的成因联系,成矿元素和有机质一起是在改造成矿期抵达成矿部位的,二者的运移具有一致性。这种一致性为有机质在改造成矿作用中参与成矿提供了可能。

陇南洛坝铅锌矿床中的碳酸盐岩和泥质岩的高压热水流体驱体实验表明,无论是碳酸盐岩还是泥质岩,有机水的加入均增加了岩样释放成矿元素的能力。这种现象说明了有机质在热水流体运移过程中确实对成矿元素发生了作用。

4 结论

通过对西成地区铅锌矿床有机地球化学特征、有机质和有机分子与金属元素的关系、矿石、围岩及与矿石共生的炭沥青的元素分析及有机流体萃取金属元素的模拟实验研究表明:(1)与矿化有关的岩石(硅质岩和灰岩),主峰碳数均为 nC_{18} ,中间支链烷烃、伽玛蜡烷、胡萝卜烷系列含量比非矿化岩石高。(2)与矿化有关岩石(硅质岩和大理岩)的生物母源以菌藻类低等生物为主并有陆源母质混入。矿床形成于还原环境。矿床中存在来源相同或相似的异源有机质。(3)Pb、Zn 元素与芳烃、氯芳沥青“A”、非烃+沥青呈显著的负相关;与非烃、有机硫、 $w(\text{有机硫})/1.22w(\text{有机碳})$ 比值均呈正相关关系;Pb、Zn 元素与正构烷烃、甾萜烷、胡萝卜烷等有机分子丰度

具正相关关系,而与 $w(\sum C_{22}^-)/w(\sum C_{22}^+)$ 、 $w(\text{三环萜烷})/w(\text{四环萜烷})$ 、 $w(C_{20}+C_{21})/w(C_{23}+C_{24})$ 及 $w(\text{萜烷})/w(\text{甾烷})$ 等有机分子比值具负相关关系。(4)炭沥青与围岩、矿石中子活化分析结果表明,在后期改造成矿作用中,炭沥青与矿石有紧密联系,有机质和成矿元素一起在改造成矿期抵达成矿部位并参与了成矿。在热水流体中,有机水的加入增大了对 Pb、Zn 元素的溶解能力,增加了岩样释放成矿元素的能力,有机质在热水流体运移过程中确实对成矿元素发生了作用。

由此可见,西成地区的铅锌矿床成矿过程中,生物有机质对矿床的形成起了重要的作用。

参考文献:

- [1] Anderson G M, Macqueen R W. Ore deposit models, Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. *Geoscience Canada*, 1982, 9: 108-117.
- [2] Macqueen R W, Powel T G. Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and region, Northwest Territories, Canada [J]. *Economic Geology*, 1983, 18: 1-25.
- [3] Gize A, Barnes H L. The organic geochemistry of two Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. *Economic Geology*, 1987, 82: 457-470.
- [4] Püttmann W, Hagemann H W, Merz C, et al. Influence of organic material on mineralization processes in the Permian Kupferschiefer Formation, Poland [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13: 357-363.
- [5] Disnar J R, Sureau J F. Organic matter in ore genesis: progress and perspectives [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(1-3): 577-599.
- [6] Sims Dan B. Relationships of silica, barite, organic material and sulfide minerals at the Red Dog Zn-Pb-Ag deposit, western Brooks Range, Alaska [D]. Boulder: Geological Society of America, 1992. 26-29.
- [7] Gize A P. The analysis of organic matter in ore deposits [A]. In: Parnell J, Kucha H, Landais P, eds. *Bitumens in ore deposits* [C]. [s. l.]: Springer-Verlag, 1993. 28-52.
- [8] Manning D A C, Gize A P. The role of organic matter in ore transport processes [A]. In: Engel M H, Macko S A, eds. *Organic geochemistry: principles and applications* [C]. New York: Plenum Press, 1993. 547-563.
- [9] Gize A P, Barnes H L. Organic contributions to Mississippi Valley-type lead-zinc genesis [A]. In: Fontboté L, Boni M, eds. *Sediment-hosted Zn-Pb ore deposits* [C].

- Berlin: Springer-Verlag, 1994. 13—26.
- [10] Randell R N, Héroux Y, Chagnon A, et al. Organic matter and clay minerals at the Polaris Zn-Pb deposit, Canadian Arctic Archipelago [A]. In: Leach D L, Goldhader M, eds. International field conference on carbonate-hosted lead-zinc deposits [C]. Extended Abstracts: Volume Society of Economic Geologists, 1995. 247—248.
- [11] Loukola-Ruskeeniemi K, Heino T. Geochemistry and genesis of the black shale-hosted Ni-Cu-Zn deposit at Talvivaara, Finland [J]. *Economic Geology*, 1996, 91: 80—110.
- [12] Spangenberg J E, Macko S A. Organic geochemistry of the San Vicente zinc-lead district, eastern Pucará basin, Peru [J]. *Chemical Geology*, 1998, 149: 1—23.
- [13] Spangenberg J E, Fonboté L, Macko S A. An evaluation of the inorganic and organic geochemistry of the San Vicente Mississippi Valley-type zinc-lead district, central Peru: implications for ore fluid composition, mixing processes and sulfate reduction [J]. *Economic Geology*, 1999, 94: 1067—1092.
- [14] Barker C E, Pawlewicz M J. The correlation of vitrinite reflectance with maximum temperature in humic organic matter [A]. In: Buntebarth G, Stegena L, eds. Paleogeothermics [C]. New York: Springer-Verlag, 1986. 79—93.
- [15] Kesler S E, Jones H D, Furman F C, et al. Role of crude oil in the genesis of Mississippi Valley-type deposits: evidence from the Cincinnati arch [J]. *Geology*, 1994, 22(7): 609—612.
- [16] Li Z L, Guo H Z, Wang Y Y. Experimental research on function of oxalic acid in leaching of Fe, Cu, Pb, and Zn, in sedimentary strata [J]. *Geochimica*, 1995, 24: 177—182.
- [17] Li L, Li D Z. Biomineralization in the La'erma gold deposit of the western Qinling Mountains [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1998, 72(1): 65—76.
- [18] 殷鸿福, 谢树成. 四川松潘东北寨金矿预富集过程中的菌藻成矿作用[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1992, 17(3): 241—249.
YIN H F, XIE S C. The mineralization of bacteria and algae in the pre-enrichment of the Dongbeizhai gold deposit, Songpan, Sichuan Province [J]. *Earth Science — Journal of China University of Geosciences*, 1992, 17(3): 241—249.
- [19] 王集磊, 何伯堃, 李建中, 等. 中国秦岭型铅锌矿床 [M]. 北京: 地质出版社, 1996. 264.
WANG J L, HE B X, LI J Z, et al. Qinling-type lead-zinc deposits in China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996. 264.
- [20] 刘文均, 伊海生. 铅锌矿床的生物成矿作用研究进展 [J]. *国外地质*, 1992, 4: 46—50.
LIU W J, YI H S. The progress in the research of biomineralization for lead-zinc deposits [J]. *Foreign Geology*, 1992, 4: 46—50.
- [21] 刘文均, 伊海生, 温春齐. 花垣铅锌矿床的形成与古油气藏 [A]. 见: 叶连俊. 生物有机质成矿作用 [C]. 北京: 海洋出版社, 1996. 154—165.
LIU W J, YI H S, WEN C H. Relationship between formation of the Huayuan lead-zinc deposit and paleo-oilgas mineral resources [A]. In: YE L J. ed. Mineralization of organisms and organic matters [C]. Beijing: Ocean Press, 1996. 154—167.
- [22] 叶连俊, 李菊英, 陈其英, 等. 生物有机质成矿作用和成矿背景 [M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
YE L J, LI J Y, CHEN Q Y, et al. Biomineralization and its geologic background [M]. Beijing: Ocean Press, 1998.
- [23] 殷鸿福, 张文准, 张志坚, 等. 生物成矿系统论 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1999.
YIN H F, ZHANG W H, ZHANG Z J, et al. The biometallogenesis system [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1999.
- [24] Charef A, Sheppard S M F. Pb-Zn mineralization associated with diapirism: fluid inclusion and stable isotope (H, C, O) evidence for the origin and evolution of the fluids at Fedj-El-Adoum, Tunisia [J]. *Chemical Geology*, 1987, 59: 259—270.
- [25] Fowler M G, Douglas A G. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of late Precambrian age from eastern Siberia [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11: 201—213.
- [26] 傅家谟, 盛国英, 许家友, 等. 应用生物标志化合物参数判识古沉积环境 [J]. *地球化学*, 1991, 1: 1—12
FU J M, SHENG G Y, XU J Y, et al. Application of biomarker compounds in assessment of paleoenvironments of Chinese terrestrial sediments [J]. *Geochimistry*, 1991, 1: 1—12.

Organic Mineralization of Lead-Zinc Deposits in Devonian System, Xicheng Ore Field

ZHU Di-cheng^{1,2}, ZHU Li-dong¹, LIN Li¹, XIONG Yong-zhu¹, PANG Yan-chun¹, FU Xiu-gen¹

(1. *Department of Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China*; 2. *Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, China*)

Abstract: One of the most important ore fields in Qinling multi-metallic ore-forming belt is Xicheng Pb-Zn deposit which is controlled strictly in the Middle Devonian series. Viewing from organic geochemistry, the correlation between ore-forming elements and organic matter, organic molecules, the analysis of neutron activation for asphalt, ore, wall rock and the experiment simulation, this paper probes into the role of organic matter in the forming process of Xicheng Pb-Zn ore field. The analysis results for organic geochemistry of fresh rock and ore samples selected systematically show that the content of chloroform bitumen "A" from the cherts and the silicified limestones involved in mineralization is lower than that from the unmineralized rocks. While GC-MS-MS analysis of rocks and ores suggests that the dominant carbon is almost nC_{18} in all mineralization rocks (siliceous rocks and limestone rocks). Organic molecules of the rocks relevant to mineralization and limestones are mainly pentacyclic triterpene. Studies on the correlation analysis between organic matter and ore-forming elements show that the contents of Pb and Zn have striking negative correlations with aromatic hydrocarbon and chloroform asphalt "A" and positive correlation with non-hydrocarbon and organic sulfur/(organic carbon \times 1.22). The contents of Pb and Zn have positive correlations with the abundances of some organic molecules, whereas they have negative correlations with the ratios of some organic molecules. The analysis results of neutron activation for asphalt, ore, wall rock reveal that the asphalt has a close relationship with ores, and that the organic matter comes to the ore-forming site together with ore-forming elements at the reformed mineralization stage. The dissolution ability of Pb-Zn, the ability of the rock samples of releasing ore-forming elements have been increased because of the adding of organic water in hot water fluid. Therefore, it can be inferred that the organic matter played an important role in the formation of lead-zinc deposits in Xicheng ore field.

Key words: organic mineralization; lead-zinc deposit; Devonian; Xicheng ore field.