

高永宝,李 侃,张江伟,等. 扬子板块北缘马元铅锌矿床有机地球化学特征及成矿作用[J]. 地球科学与环境学报,2021,43(2):276-290.

GAO Yong-bao, LI Kan, ZHANG Jiang-wei, et al. Geochemical Characteristics of Organic Matters and Metallogenesis of Mayuan Pb-Zn Deposit in the Northern Margin of Yangtze Plate, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2021, 43(2): 276-290.

DOI:10.19814/j.jese.2021.01037

· 庆祝长安大学建校七十周年专辑 ·

扬子板块北缘马元铅锌矿床有机地球化学特征 及成矿作用

高永宝^{1,2}, 李 侃², 张江伟², 郭 望², 韩一筱², 刘天航¹, 朝银银¹

(1. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100;

2. 中国地质调查局西安地质调查中心 自然资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘 要:近年来,有机质与金属成矿关系研究备受关注。扬子板块北缘马元矿床铅锌矿体分布与古油藏、沥青在空间上叠置,是探索有机质与铅锌成矿关系的理想地区。矿区发育分散有机质、沥青、气态烃类等不同赋存形式的有机质,生物标志化合物特征明显,以低碳数正构烷烃为主,具浅海环境藻类来源特征,均处于过成熟演化程度。沥青²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 值为 17.946~18.071,²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 值为 15.593~15.703,²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 值为 37.812~38.072,Pb 模式年龄为 612~478 Ma,结合油-源对比结果,沥青主要来源于下寒武统郭家坝组烃源岩,郭家坝组烃源岩经历了较强的还原环境和缺氧的高盐度环境。各类有机质 C 同位素组成一致, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-35.3\text{‰} \sim -31.4\text{‰}$,与区内闪锌矿流体包裹体中甲烷、乙烷等 C 同位素一致,显示有机成因碳典型特征。综上所述,马元铅锌矿床成矿与有机质关系密切,古油藏热裂解和热化学硫酸盐还原(TSR)作用提供了还原硫,富含 Pb、Zn 的盆地卤水与富含 CH_4 、 H_2S 的有机还原性流体混合是其重要成矿机制。

关键词:生物标志化合物;C 同位素;Pb 同位素;有机质;铅锌矿床;古油藏;流体混合;扬子板块北缘

中图分类号:P611;P618

文献标志码:A

文章编号:1672-6561(2021)02-0276-15

Geochemical Characteristics of Organic Matters and Metallogenesis of Mayuan Pb-Zn Deposit in the Northern Margin of Yangtze Plate, China

GAO Yong-bao^{1,2}, LI Kan², ZHANG Jiang-wei², GUO Wang², HAN Yi-xiao²,
LIU Tian-hang¹, CHAO Yin-yin¹

(1. Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory for the Study of Focused Magmatism and Giant Ore Deposits of Ministry of Natural Resources, Xi'an Center of Geological Survey, China Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: The relationship between organic matter and metal mineralization has attracted much interest in recent years. The spatial relationships between paleo-oil reservoirs, asphalt and

收稿日期:2021-01-30;修回日期:2021-03-09 投稿网址:<http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:第二次青藏高原综合科学考察研究专题(2019QZKK0806);国家重点研发计划项目(2019YFC0605201);

国家自然科学基金项目(41102050);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2013JM5010);

中国地质调查局地质调查项目(DD20190143,DD20208009)

作者简介:高永宝(1982-),男,辽宁大连人,正高级工程师,工学博士,2001~2005 年在长安大学资源勘查工程专业攻读学士学位,2005~2007 年在长安大学矿产普查与勘探专业攻读硕士学位,2009~2013 年在长安大学矿产普查与勘探专业攻读博士学位,
E-mail:gaoyongbao2006@126.com.

Mayuan Pb-Zn deposit, which is an ideal area in the northern margin of Yangtze plate for studying the relationship between organic matter and Pb-Zn mineralization, are superimposed. The mineralized area is characterized by organic matter, asphalt, and hydrocarbons. The biomarker combinations have low-carbon *n*-alkanes characteristic of an algae source in the shallow sea environment, and all of them are over-mature evolution. The Pb isotope compositions of the asphalt are 17.946–18.071 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.593–15.703 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and 37.812–38.072 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ with the model ages of 612–478 Ma, which indicate that the asphalt has a Cambrian source. The probable source is Lower Cambrian Guojiaba Formation deposited in a strongly reducing and anoxic highly saline environment, as deduced from the oil-source correlation. The C isotope compositions of various organic matter are the same with $\delta^{13}\text{C}$ values of -35.3‰ – -31.4‰ , which are consistent with the C isotope compositions for methane and ethane in sphalerite fluid inclusions. All these data are typical for organic carbon. The mineralization of Mayuan Pb-Zn deposit is therefore genetically related to organic matter, and the thermal cracking of the paleo-oil reservoir and TSR produces reduction sulphur. It is deposited in a reducing environment involving the mixture of Pb-Zn-rich brine and fluids containing CH_4 and H_2S .

Key words: biomarker combination; C isotope; Pb isotope; organic matter; Pb-Zn deposit; paleo-oil reservoir; fluid mixing; the northern margin of Yangtze plate

0 引言

有机质对金属成矿的作用一直是成矿学的热点课题^[1-2],以沉积岩为主岩的铅锌矿床中有机质与成矿关系更是备受关注^[1,3-9]。扬子板块北缘马元铅锌矿床在空间上与震旦系—寒武系中普遍发育的古油藏范围叠置^[6,10-12],广泛发育不同状态的有机质,最新研究在成矿流体中揭示出气态烃类和 H_2S 的存在^[13],是探讨有机质与巨量铅锌成矿关联的理想地区。

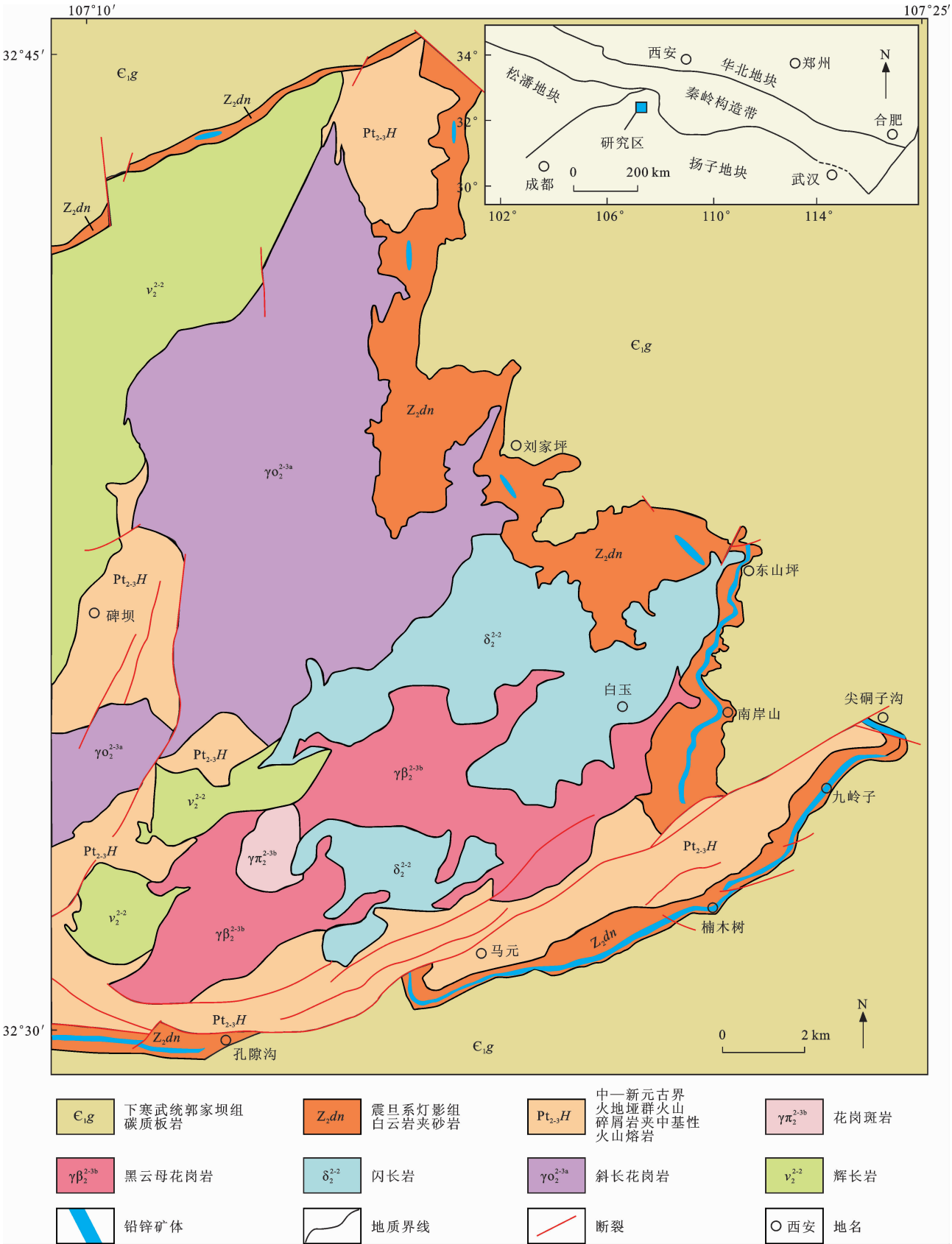
近年来,马元铅锌矿床研究逐步深入,前人主要对地质特征和无机地球化学特征进行了分析^[4,13-23],探讨了赋矿角砾岩成因^[24-25]、成矿物质来源^[26-27]及矿床成因^[15,17,27-28];且对有机质与成矿的关联进行了初步研究^[5-6,8,29],认为成矿与古油藏热裂解密切相关^[6,29-30];但对于有机质来源、演化过程研究还较薄弱,制约了对成矿过程的深入研究。基于此,本文通过详细的有机岩相学、有机地球化学、C 同位素及 Pb 同位素分析,总结有机质类型、来源及演化过程,深入探讨成矿过程,探索有机质与铅锌成矿的关联,以期进一步丰富铅锌矿床有机成矿作用研究,同时为扬子板块北缘铅锌找矿工作提供依据。

1 区域地质背景及矿床地质特征

扬子板块北缘具太古代—早元古代结晶基底;

晚元古代—早寒武世属被动大陆边缘,以碳酸盐岩沉积为主;中—晚寒武世,宁强—米仓山地区发生南郑上升和西乡上升,致使大部分地区缺失中—上寒武统和志留系;晚志留世,早古生代地层与整个扬子地台一起上升成陆;泥盆纪—石炭纪,扬子板块北缘处于古特提斯最大扩张期间,致使勉略有限洋盆打开,秦岭地块游离出去,使扬子板块北缘从原始被动陆缘环境转变为独立板块;中—晚三叠世,扬子板块和秦岭地块依次沿勉略带和商丹带向北俯冲碰撞,形成俯冲碰撞造山带;中—新生代以陆内演化为

主^[13]。区域基底由中—新元古界火地垭群中、深变质火山碎屑岩系和晋宁期—澄江期中酸性侵入岩、基性杂岩等构成,盖层由角度不整合于基底之上的上震旦统一下寒武统浅海相碳酸盐岩、碎屑岩系构成(图1)。震旦系灯影组以浅海相碳酸盐岩、碎屑岩系为主,在泻湖或浅滩—潮坪等沉积环境下发育了薄层膏质岩,可分为4个岩性层:①砂岩、含砾砂岩夹薄层白云岩(Z_2dn^1),底部见底砾岩;②条纹(条带)状藻屑白云岩夹中厚层状白云岩(Z_2dn^2),产藻类化石,有铅锌矿化;③厚层白云岩、砾屑白云岩、角砾状白云岩(Z_2dn^3),上部呈灰白色,具碎裂结构,下部呈深灰色,角砾构造发育,是区内铅锌主要含矿层位;④含燧石条带状白云岩、薄层(纹层)白云岩(Z_2dn^4)。下寒武统郭家坝组下段为碳质板岩、碳质粉砂岩,上段为粉砂质板岩、泥质板岩、泥灰



图件引自文献[13],有所修改

图 1 扬子板块北缘马元铅锌矿床地质矿产图

Fig. 1 Geological and Mineral Map of Mayuan Pb-Zn Deposit in the Northern Margin of Yangtze Plate

岩^[15,17]。

区域构造总体上为一个近EW向且由上、下两个构造层组成的碑坝大型穹隆构造。下构造层(基底构造层)一般发育紧闭褶皱和韧性剪切构造;上构造层(盖层)则表现为舒缓复式向斜和背斜构造。区域基底岩系构成碑坝穹隆构造的核部,震旦系—寒武系盖层则围绕核部呈带状分布,构成碑坝穹隆构造翼部。震旦系灯影组铅锌含矿层的分布明显受穹隆翼部宽缓复式向斜构造控制,铅锌矿体围绕穹隆呈带状展布于灯影组角砾状白云岩中(图1)。区内断裂构造主要沿基底构造与盖层构造的接合部位发育,但位于盖层构造中,且与盖层构造走向一致,呈EW向展布;另外,区内发育有后期斜切及横切地层的平移断层(图1)^[15,17]。

区域岩浆活动产物主要为基底组成部分的中—新元古界火地垭群英安岩、流纹岩、玄武岩和晋宁期—澄江期侵入的黑云母花岗岩、花岗斑岩、斜长花岗岩、闪长岩、辉长岩、辉绿岩及超基性岩等,均发生不同程度的变质。上震旦统一寒武统盖层沉积区无岩浆岩出露^[15,17]。

马元铅锌矿床位于扬子板块北缘碑坝穹隆构造南翼的孔隙沟—楠木树一尖碛子沟一带,穹隆构造东翼南岸山—东山坪及北翼西河—地坪一带也均发现矿化带(图1)^[31-35]。马元铅锌矿床已达大型规模,矿体长为100~2560 m,厚为0.8~10.0 m,Zn平均品位为4.02%,Pb平均品位为4.16%,主要赋存于震旦系灯影组第三岩性段(Z_2dn^3)角砾状白云岩中,呈透镜状、似层状顺层产出,沿走向、倾向有膨大、收缩和分枝、复合现象。赋矿角砾岩带角砾成分单一,主要为白云岩和硅质白云岩;砾径一般为3~100 cm,最大者超过3 m,棱角明显,位移较小,为张性破裂作用的产物。铅锌矿物主要以胶结物形式充填于角砾间的裂隙,对角砾无明显的交代蚀变,反映了成矿流体具有沿白云岩中张性裂隙充填的特征。矿石矿物以闪锌矿为主,其次为方铅矿,可见少量黄铁矿。脉石矿物主要为白云石,次有方解石、石英、重晶石,沥青较为发育。矿石及脉石矿物均以中粗粒晶质结构为主,矿石构造以角砾状为主,局部为块状、网脉状、脉状。

2 有机质特征

对马元铅锌矿床有机质进行了野外调查及室内研究。其有机质常见且形式多样,存在着不同赋存形式和不同成熟度的有机质,在成岩成矿过程中经

历了复杂的演化过程。

震旦系灯影组纹层状白云岩发育[图2(a)],呈灰白色,具块状构造,主要由细小的白云石粉屑组成,含有丰富的菌藻类[图2(b)]。岩石内部常见重结晶作用,可产生自形的白云石及石英晶体。在这些矿物晶体间及菌藻类白云岩裂隙中充填有细脉状沥青[图2(a)],在菌藻类白云岩孔洞中可见团斑状沥青[图2(a)],表现出明显后生沥青特征。

下寒武统郭家坝组碳质板岩泥页岩发育,呈黑色,井下可闻到明显的臭鸡蛋气味,可见黄铁矿出露,广泛发育液滴状沥青[图2(c)]。碳质板岩呈纹层状构造、粉砂质结构,主要由泥质矿物、长英质粉砂及碳质有机质组成,碳质有机质十分发育,呈星点状分布于泥质矿物中[图2(d)]。

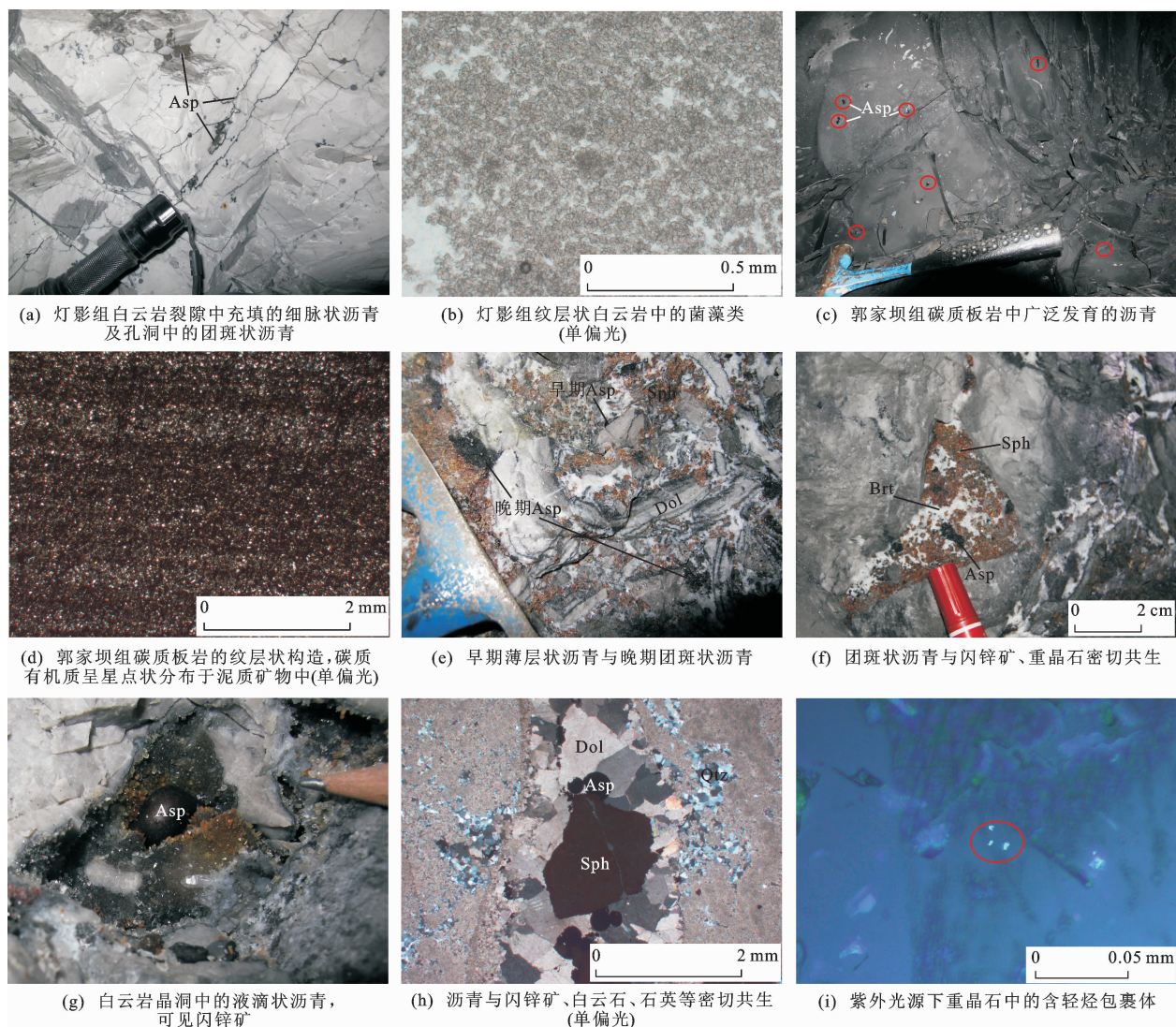
矿区含矿层(震旦系灯影组第三岩性段)中沥青普遍发育,可以识别出早、晚两期沥青。早期沥青为早期石英—黄铁矿—沥青阶段发育于角砾岩孔隙间内壁的薄层状沥青[图2(e)],颜色相对较淡,与石英密切共生;晚期沥青形成于晚期闪锌矿—方铅矿主成矿阶段,形式比较多样,既有充填于角砾型矿石中的团斑状沥青[图2(f)],又有充填于白云岩裂隙的细脉状沥青,还有晶洞中的液滴状沥青[图2(g)],与白云石、闪锌矿、方铅矿、重晶石、方解石、石英等密切共生[图2(h)]。

矿区井下有可燃烧气体的存在。流体包裹体激光拉曼分析显示方解石、石英、重晶石气体成分均主要为甲烷,闪锌矿中含有甲烷、乙烷等^[13]。与闪锌矿共生重晶石中可见少量显淡黄色荧光的含轻烃包裹体[图2(i)]。

3 样品采集及分析方法

本次研究的有机质样品采自马元铅锌矿床的楠木树(MY)、九岭子(JL)、南岸山(NA)、孔隙沟(KX)等不同矿段,样品包括震旦系灯影组白云岩、下寒武统郭家坝组碳质板岩、矿石中团斑状沥青和液滴状焦沥青等。

样品的镜质体反射率(R_o)、岩石热解、有机碳含量、饱和烃气相色谱(GC)及色谱-质谱联测(GC-MS)均在长江大学地球化学实验室完成。对于下古生界海相烃源岩及沥青,不仅成熟度整体偏高,同时亦缺少来自高等植物的标准镜质组,因此往往通过沥青反射率及类镜质体来推导对应的镜质体反射率。反射率采用显微镜光度计MPV-3测定,分析点均超过30个。岩石热解使用OGE-VI油气评价



Sph 为闪锌矿; Dol 为白云石; Asp 为沥青; Brt 为重晶石; Qtz 为石英

图 2 有机质宏观及微观岩相学照片

Fig. 2 Macro and Micro Petrographic Photos of Organic Matters

工作站分析完成。总有机碳(TOC)分析首先用稀盐酸除去碳酸盐,然后用蒸馏水冲洗至中性,低温烘干,最后使用CS-230有机碳硫分析仪进行分析。将200 g样品粉碎为0.09 mm的粉末,装于滤纸桶中包扎好,置于脂肪抽提器中,加入不超过2/3容积的氯仿,在75℃~82℃的水浴中连续抽提72 h,获得氯仿沥青“A”。氯仿沥青“A”的沥青质用正己烷沉淀后,将其可溶物通过硅胶氧铝层析柱,依次用正己烷、二氯甲烷、无水乙醇冲洗,分离出饱和烃、芳香烃和非烃。饱和烃气相色谱分析仪器为美国惠普公司6890色谱仪;色谱柱为HP-5 ms石英弹性毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);温度程序从100℃升温到300℃,升温速率为4℃·min⁻¹,载气为氮气(流速为1 mL·min⁻¹),进样器温度为300℃,FID检测器温度为300℃,分流比为30:1。饱和

烃、芳香烃色谱-质谱联测分析仪器为美国惠普公司5890台式质谱仪;色谱柱为HP-5 ms石英弹性毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序为在50℃恒温2 min,从50℃至100℃的升温速率为20℃·min⁻¹,从100℃至310℃的升温速率为3℃·min⁻¹,再在310℃恒温15.5 min,进样器温度为300℃,载气为氦气(流速为1.04 mL·min⁻¹),扫描范围为50~550 amu。检测方式为多离子扫描。

干酪根及沥青C同位素分析也在长江大学地球化学实验室完成。首先,将样品磨成粉末(过200目筛)后在烘箱中烘干;然后,在真空系统中于25℃下与100%的正磷酸反应24 h;最后,将获得的CO₂气体在MAT-252质谱仪上进行C同位素组成分析测试。C同位素分析采用PDB标准,测试精度为0.1‰。

Pb 同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。将样品粉碎至 60 目,除白云岩和碳质板岩外,沥青样品需在双目镜下挑选出单矿物,且重复挑选 2 次,确保其纯度高于 98%。Pb 同位素分析步骤如下:首先用混合酸(HF+HClO₄)溶样,然后用树脂交换法分离出 Pb,蒸干后用热表面电离质谱法进行 Pb 同位素分析测试。分析仪器型号为 ISOPROBE-T,对于 1 μg 的 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 分析精度优于 0.005%。

4 结果分析与讨论

4.1 有机地球化学特征

有机质总有机碳、氯仿沥青“A”含量、热解参数及镜质体反射率分析结果见表 1。饱和烃气相色谱(GC)、色谱-质谱联测(GC-MS)分析结果见表 2、3 和图 3~5,有机质 C 同位素分析结果见表 4。

4.1.1 有机质丰度与类型

由于研究区露头样品受风化作用及过高成熟度演化的综合影响,可溶成分氯仿沥青“A”含量和生烃潜量(S₁+S₂)均较低,不适宜作为有机质丰度评价指标,而不溶成分总有机碳影响较小,可作为有机质丰度指标^[36]。灯影组白云岩中总有机碳为 0.02%~0.75%,郭家坝组碳质板岩中总有机碳为 1.90%~2.78%,灯影组生烃潜力有限。而郭家坝组碳质板岩的 S₄ 值(残余碳经氧化加氢气生成的油气量)很高,为(11.1~55.5)×10⁻³,其残余碳以“死碳”为主,表明其可能经历过大量油气生成过程,且厚度为 522~688m^[15],因此,郭家坝组碳质板岩具

表 1 有机质总有机碳、氯仿沥青“A”含量、热解参数及镜质体反射率分析结果

Tab. 1 Analysis Results of TOC, Chloroform Asphalt “A” Content, Pyrolytic Parameter and Vitrinite Reflectance of Organic Matters

样品 编号	岩性	总有机 碳/%	氯仿沥青 “A”含量/ %	S ₁ +S ₂ 值/ 10 ⁻³	S ₄ 值/ 10 ⁻³	R _o / %
MY-04	白云岩	0.02	0.003 7	0.03	1.03	
MY-07	白云岩	0.75	0.004 7	0.05	3.31	
MY-26	碳质板岩	1.90	0.004 2	0.04	55.5	
MY-27	碳质板岩	2.08	0.005 1	0.05	11.1	
MY-30	碳质板岩	2.78		0.05	36.7	3.72
MY-48	液滴状焦沥青					4.16
MY-44	团斑状沥青					4.07

有很好的原始生烃潜力。

4.1.2 热演化程度

马元铅锌矿床郭家坝组碳质板岩的镜质体反射率为 3.72%,矿石中团斑状沥青的镜质体反射率为 4.07%,液滴状焦沥青的镜质体反射率为 4.16%(表 1),反映有机质演化热程度均为过成熟。另外,灯影组白云岩、郭家坝组碳质板岩、矿石中团斑状沥青和液滴状焦沥青 Ts/Tm 值为 0.73~1.21,C₃₁ 藿烷 22S/(S+R) 值为 0.52~0.62,C₂₉ 甾烷 ααα20S/(20S+20R)值为 0.43~0.58,C₂₉ 甾烷 αββ/(αββ+ααα)值为 0.38~0.45(表 3),也均反映其已经历过了成熟演化阶段(图 6)。

4.1.3 有机质来源

马元铅锌矿床灯影组白云岩、郭家坝组碳质板

表 2 有机质正构烷烃及类异戊间二烯烷烃分析结果

Tab. 2 Analysis Results of *n*-alkanes and Isoprenoids of Organic Matters

样品编号	岩性	峰型特征	碳数分布范围	主峰位置	Σ ₂₁₋ /Σ ₂₂₊ 值	C ₂₁₊₂₂ /C ₂₈₊₂₉ 值	Pr/Ph 值	Pr/C ₁₇ 值	Ph/C ₁₈ 值	奇偶优势
MY-04	白云岩	前高双峰	C ₁₆ -C ₃₆	C ₂₁ 、C ₃₁	0.80	2.16	0.30	0.72	1.23	1.20
MY-07	白云岩	前高双峰	C ₁₆ -C ₃₆	C ₂₁ 、C ₃₃	0.75	3.26	0.26	0.83	1.28	1.15
MY-26	碳质板岩	前高双峰	C ₁₅ -C ₃₂	C ₁₇ 、C ₂₉	0.26	0.22	0.78	1.26	1.74	1.08
MY-27	碳质板岩	前高双峰	C ₁₆ -C ₃₆	C ₁₈ 、C ₃₃	1.60	2.16	0.65	0.89	1.25	1.06
MY-25	液滴状焦沥青	前高双峰	C ₁₂ -C ₃₃	C ₁₇ 、C ₂₉	3.59	0.26	0.88	0.87	1.95	1.15
MY-34	液滴状焦沥青	前高双峰	C ₁₂ -C ₃₆	C ₁₇ 、C ₂₉	1.07	0.20	0.84	0.86	1.19	0.95
MY-20	团斑状沥青	前单高峰	C ₁₆ -C ₃₁	C ₁₈	1.55	2.36	0.34	0.40	0.84	1.07
MY-50	团斑状沥青	前单高峰	C ₁₆ -C ₃₁	C ₁₉	0.79	2.08	0.19	0.37	0.81	0.90
MY-54	团斑状沥青	前高双峰	C ₁₆ -C ₃₆	C ₂₀ 、C ₃₃	1.16	3.55	0.17	0.48	0.95	1.00
NA-06	团斑状沥青	前单高峰	C ₁₇ -C ₃₁	C ₂₁	0.62	2.06	0.12	0.34	0.60	1.09
NA-08	团斑状沥青	后单高峰	C ₁₇ -C ₃₂	C ₂₇	0.35	0.90	0.17	0.47	0.92	1.09
KX-01	团斑状沥青	前高双峰	C ₁₆ -C ₃₆	C ₂₁ 、C ₃₃	0.66	2.29	0.08	0.56	1.15	1.17

注:Σ₂₁₋/Σ₂₂₊ 值为碳数小于 21 与碳数大于 22 的正构烷烃含量之和的比值。

表 3 有机质萜烷、甾烷色谱-质谱联测分析结果

Tab. 3 GC-MS Analysis Results of Terpane and Sterane of Organic Matters

样品 编号	岩性	C ₁₉ 三环萜烷/ (C ₁₉ +C ₂₃) 三环萜烷值	(C ₁₉ -C ₂₆)三 环萜烷/(C ₂₉ - C ₃₃)藿烷值	Ts/Tm 值	C ₃₁ 藿烷 22S/ (S+R)值	伽马蜡烷/ αβC ₃₀ 藿烷值	C ₂₉ 甾烷 ααα20S/ (20S+20R)值	C ₂₉ 甾烷 αββ/ (αββ+ααα)值	重排甾烷/ 规则甾烷值
MY-04	白云岩	0.02	1.51	0.86	0.56	0.16	0.48	0.38	0.21
MY-07	白云岩	0.01	2.93	0.86	0.62	0.40	0.47	0.38	0.26
MY-26	碳质板岩	0.06	1.39	0.86	0.57	0.18	0.47	0.39	0.19
MY-27	碳质板岩	0.03	1.03	1.21	0.58	0.09	0.55	0.41	0.22
MY-25	液滴状焦沥青	0.23	0.71	0.73	0.58	0.20	0.58	0.43	0.16
MY-34	液滴状焦沥青	0.20	0.08	0.77	0.59	0.10	0.50	0.41	0.11
MY-20	团斑状沥青	0.03	1.06	0.88	0.56	0.20	0.53	0.39	0.19
MY-50	团斑状沥青	0.02	2.94	0.98	0.52	0.19	0.43	0.39	0.23
MY-54	团斑状沥青	0.02	3.02	0.95	0.58	0.16	0.47	0.38	0.25
NA-06	团斑状沥青	0.02	0.26	0.85	0.58	0.16	0.56	0.39	0.20
NA-08	团斑状沥青	0.03	1.09	0.76	0.58	0.17	0.53	0.45	0.32
KX-01	团斑状沥青	0.02	1.45	0.98	0.57	0.15	0.55	0.40	0.25

注：Ts/Tm 值为 18α(H)-22,29,30-三降藿烷/17α(H)-22,29,30-三降藿烷值。

表 4 有机质 C 同位素组成

Tab. 4 C Isotope Compositions of Organic Matters

样品编号	岩性	δ ¹³ C 值/‰
MY-04	白云岩中干酪根	-33.9
MY-07	白云岩中干酪根	-34.0
MY-26	碳质板岩中干酪根	-31.4
MY-27	碳质板岩中干酪根	-32.6
MY-25	液滴状焦沥青	-35.2
MY-34	液滴状焦沥青	-33.7
MY-47	液滴状焦沥青	-34.9
JL-17	液滴状焦沥青	-34.8
MY-20	团斑状沥青	-34.8
MY-50	团斑状沥青	-35.3
JL-18	团斑状沥青	-35.1
KX-01	团斑状沥青	-34.1
NA-06	团斑状沥青	-34.8
NA-08	团斑状沥青	-34.4

岩、矿石中团斑状沥青和液滴状焦沥青均具正构烷烃前高双峰型分布特征,团斑状沥青大部分具前高单峰型分布特征,均以低碳数正构烷烃为主(表 2)。

陆地维管植物在泥盆纪才开始大面积繁盛,在此之前高等植物还没出现时,对应地层中的 C₂₉甾烷并不具有陆相有机质的指示意义,如褐藻及许多绿藻等水生生物也是以 C₂₉富集为特征,而前泥盆纪沉积烃源岩生成的油及一些碳酸盐岩来源的油中也发现了丰富的 C₂₉甾烷^[37-39]。孟凡巍等明确提出:C₂₇甾烷优势很可能是来源于与现代沟鞭藻有亲

缘关系的带刺疑源类,代表浅海环境;C₂₉甾烷优势很可能是来源于与现代浮游绿藻有亲缘关系的光球疑源类,代表深海环境^[40]。而 C₂₇甾烷与 C₂₉甾烷的双峰优势则代表半深水环境的生物来源。马元铅锌矿床各类样品的 C₂₇、C₂₈、C₂₉甾烷均具近“L”型分布特征(图 5),表明有机质以浅海环境的藻类来源为主。

同理,前泥盆纪地层中的 C₁₉三环萜烷也不具有陆生高等植物来源的指示意义^[41],但 C₂₃三环萜烷具有明确的水生生物来源意义^[42]。马元铅锌矿床各类样品偏低的 C₁₉三环萜烷/(C₁₉+C₂₃)三环萜烷值反映高含量的 C₂₃三环萜烷(表 3),指示水生生物贡献。而高含量 C₁₅及 C₁₆补身烷为主的二环倍半萜烷类的出现,也说明了菌藻类对有机质的贡献。

4.1.4 原始沉积环境

烃源岩的地球化学特征可较好地反映其原始沉积环境,而沥青的地球化学特征则主要指示其生烃母质沉积期所处的水体环境。马元铅锌矿床郭家坝组碳质板岩、矿石中团斑状沥青和液滴状焦沥青的 Pr/Ph 值为 0.08~0.88,均指示较强的还原环境和缺氧的高盐度环境^[43-44]。高含量升藿烷的检出可能与沉积环境中较强烈的细菌活动有关,也代表一种较强还原环境^[43]。另外,马元铅锌矿床中沥青的 V/(V+Ni)值为 0.57~0.72,平均值为 0.62,也表明其生烃母质形成于还原环境。

伽马蜡烷是 C₃₀三萜类,经常出现在高盐度咸

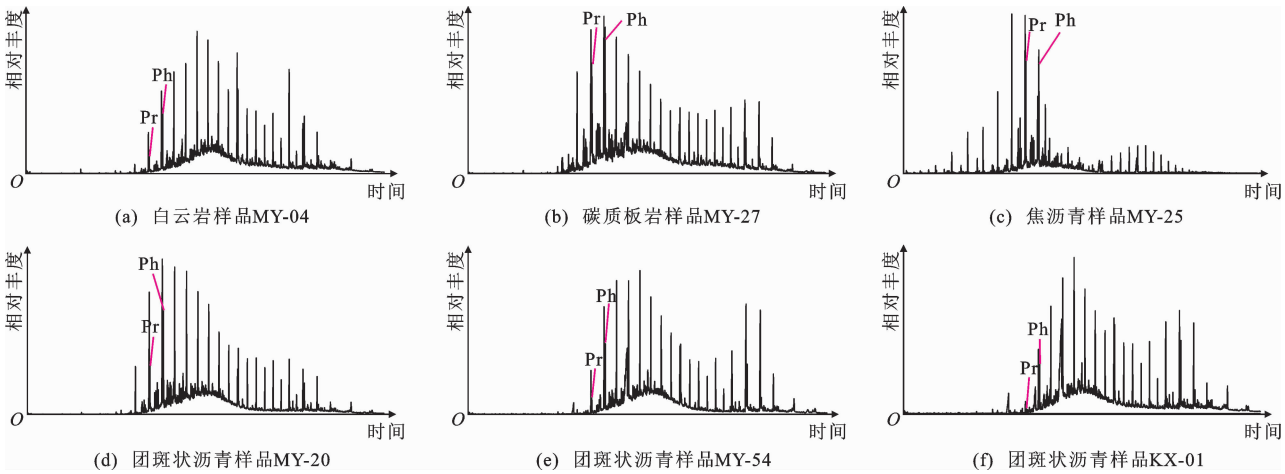


图 3 有机质质荷比为 85 的质量色谱
Fig. 3 m/z 85 Mass Chromatograms of Organic Matters

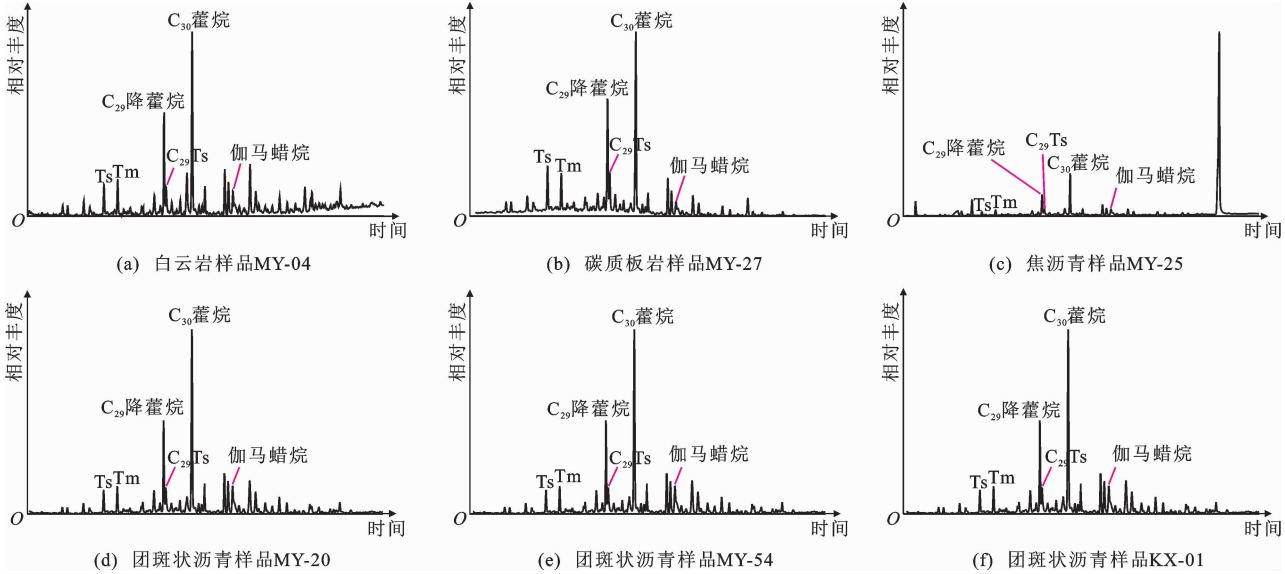


图 4 有机质质荷比为 191 的质量色谱
Fig. 4 m/z 191 Mass Chromatograms of Organic Matters

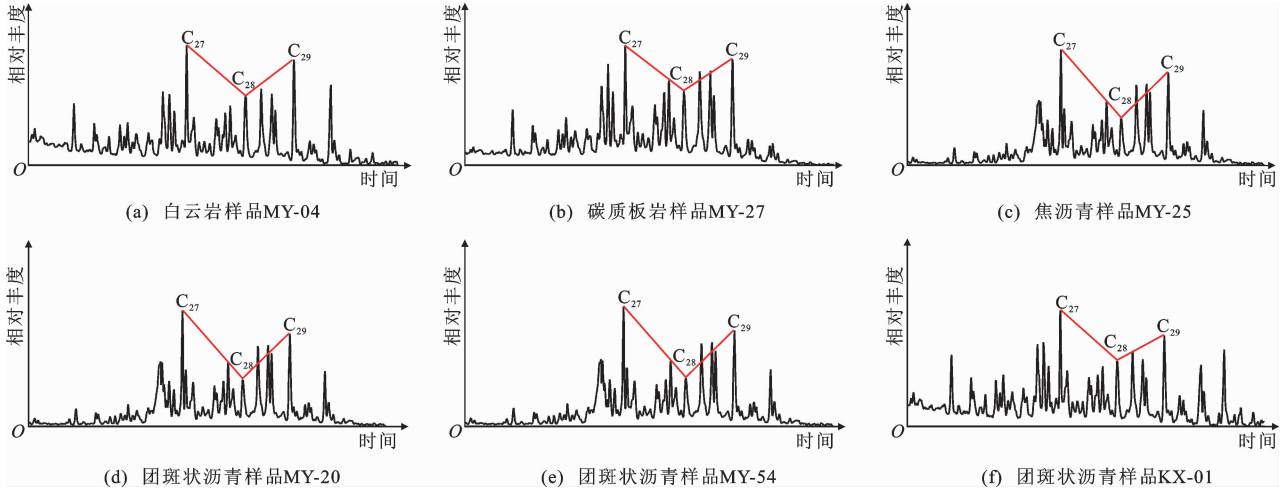


图 5 有机质质荷比为 217 的质量色谱
Fig. 5 m/z 217 Mass Chromatograms of Organic Matters

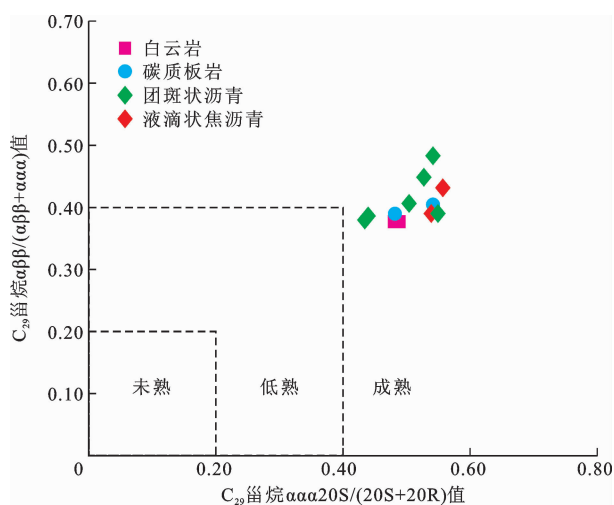


图6 有机质 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)-C_{29}$ 甾烷 $\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 图解

Fig. 6 Diagram of C_{29} $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)-C_{29}$ $\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ of Organic Matters

水沉积物中^[43],其前身是四膜虫醇,广泛分布于原生动动物^[45]和光合硫细菌中,一般认为高含量的伽马蜡烷是高盐度水体沉积的标志。马元铅锌矿床样品的提取物中都检测到了丰富的伽马蜡烷(图4),也说明其经历了具有一定盐度的还原环境。

三环萜烷在咸水环境中含量高,在淡水环境中含量低,因此, Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值(所有三环萜烷含量求和与所有藿烷含量求和的比值)可用于反映水体古盐度,一般大于0.5为咸化环境,高值可达1.0。马元铅锌矿床样品的提取物中 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值除一个液滴状焦沥青样品为0.08,一个团斑状沥青为0.26外,其余样品的 Σ 三环萜烷/ Σ 藿烷值均大于0.5,多数大于1.0,显示主体为咸化环境。

4.1.5 油(沥青)-源对比

马元铅锌矿床在灯影组白云岩及郭家坝组碳质板岩中均广泛发育沥青,表明该区存在过大量油气聚集运移。受过成熟演化程度影响,灯影组白云岩、郭家坝组碳质板岩和矿石中沥青的正构烷烃、三环萜烷、藿烷、甾烷分布特征(图3~5),以及 Pr/Ph 值、Pr/ C_{17} 值、Ph/ C_{18} 值、Ts/Tm 值、 C_{31} 藿烷 22S/(S+R) 值、伽马蜡烷/ $\alpha\beta C_{30}$ 藿烷值、 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ 值、 C_{29} 甾烷 $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$ 值、重排甾烷/规则甾烷值等特征参数(表2、3)不存在明显的差别。对于过成熟演化沥青, $(C_{19}-C_{26})$ 三环萜烷/ $(C_{29}-C_{33})$ 藿烷- C_{19} 三环萜烷/ $(C_{19}+C_{23})$ 三环萜烷图解能够相对较好地反映沥青与烃源岩的关系,从马元铅锌矿床来看,沥青与郭家坝组碳质板岩

表现出明显的亲缘关系,而只有两个沥青样品与灯影组白云岩特征相似(图7)。灯影组白云岩镜下可见大量原生菌藻类,在白云岩裂隙仅有少量后生充填沥青的存在,未见明显的油(气)生成特征,总有机碳较低(0.02%~0.75%);而郭家坝组碳质板岩呈黑色,残留大量沥青,总有机碳为1.90%~2.78%。因此,推测矿石中沥青主要来源于郭家坝组烃源岩。这与区域灯影组油气藏(如威远气田、安岳特大型气田等)的烃源岩为寒武系(与郭家坝组同期的地层,如川南筇竹寺组、川东南牛蹄塘组、川中九老洞组、鄂西一渝东水井沱组)^[9,46-48]基本一致,且均发生过大规模的油气生成运移。

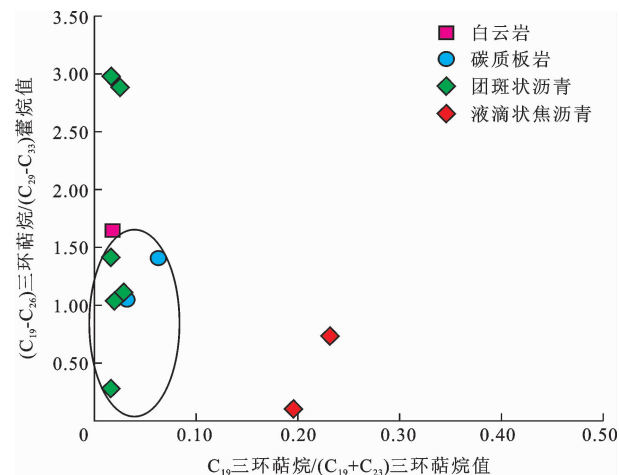


图7 有机质 $(C_{19}-C_{26})$ 三环萜烷/ $(C_{29}-C_{33})$ 藿烷- C_{19} 三环萜烷/ $(C_{19}+C_{23})$ 三环萜烷图解

Fig. 7 Diagram of $(C_{19}-C_{26})/(C_{29}-C_{33})-C_{19}/(C_{19}+C_{23})$ of Organic Matters

4.2 C 同位素特征

灯影组白云岩、郭家坝组碳质板岩中干酪根以及各种沥青的 C 同位素组成十分一致(表4)。灯影组白云岩干酪根 $\delta^{13}C$ 值为-34.0‰~-33.9‰,郭家坝组碳质板岩干酪根 $\delta^{13}C$ 值为-32.6‰~-31.4‰,矿石中液滴状焦沥青的 $\delta^{13}C$ 值为-35.2‰~-33.7‰,团斑状沥青的 $\delta^{13}C$ 值为-35.3‰~-34.1‰,与区内闪锌矿中所测流体包裹体内 CH_4 、 C_2H_6 的 C 同位素组成^[13]也基本一致(图8),均表现出有机成因碳的典型特征,可见有机质与金属成矿具有十分密切的联系。同时,四川盆地地震旦系灯影组储层天然气 $\delta^{13}C$ 值为-38.00‰~-31.96‰,沥青的 $\delta^{13}C$ 值为-37.0‰~-34.5‰;寒武系烃源岩干酪根的 $\delta^{13}C$ 值为-36.5‰~-31.5‰^[49-50]。马元铅锌矿床与寒武系烃源岩有机质的 C 同位素组成相似,也指示它们之间明显的亲

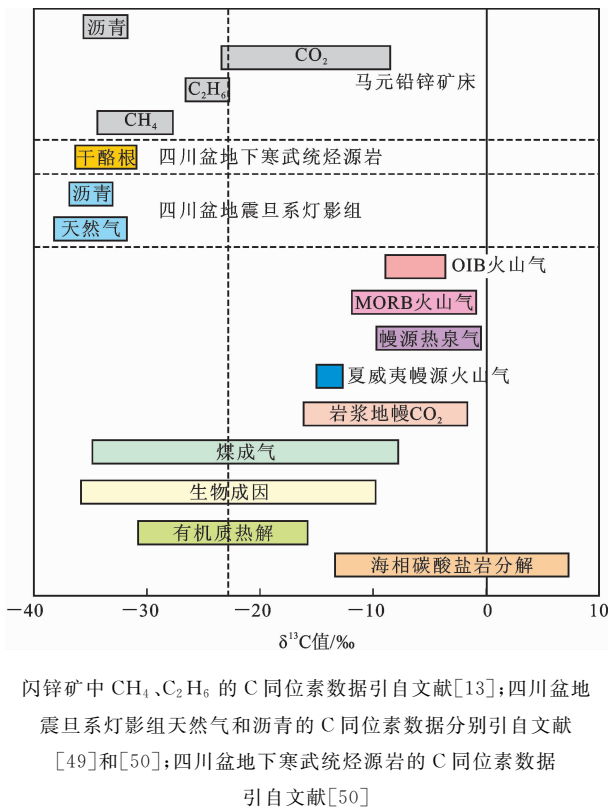


图 8 C 同位素组成分布

Fig. 8 Distribution of C Isotope Compositions

缘性。

4.3 Pb 同位素特征

马元铅锌矿床沥青的²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 值为17.946~18.071, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 值为 15.593~15.703, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb值为 37.812~38.072(表 5),组成基本一致。从图 9 可见,马元铅锌矿床有机质 Pb 同位素集中分布在上地壳演化曲线上,说明沥青样品中的 Pb 主要来源于上地壳,指示这些沥青是由盆地有机质演化而来。经豪特曼斯公式计算,其 Pb 模式年龄(*t*)为612~478 Ma,结合上述油(沥青)-源对比结果,进一步说明这些有机质来源于寒武系。

5 有机质与铅锌成矿关系探讨

马元铅锌矿床矿体呈层状、似层状赋存于震旦系灯影组角砾状白云岩或厚层砾屑白云岩中,属 MVT 型铅锌矿床^[13],而该层位为区域重要的油气藏储层^[11,48,51]。矿区有机质发育,以下寒武统郭家坝组碳质板岩中分散有机质、矿区角砾岩带沥青、甲烷与乙烷等气态烃类不同形式赋存,为过成熟演化程度。通过有机质 C 同位素组成和生物标志化合物等对比,认为沥青主要来源于下寒武统郭家坝组烃源岩,且沥青白云岩与区内闪锌矿的稀土元素特

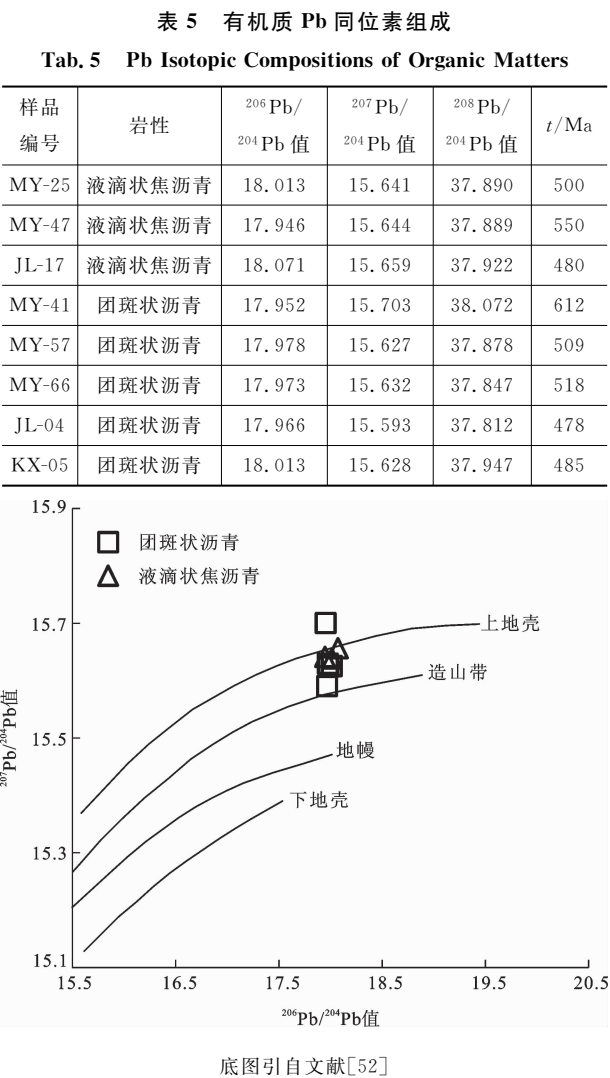


图 9 Pb 同位素组成构造模式

Fig. 9 Tectonic Pattern of Pb Isotopic Compositions

征相似,与郭家坝组烃源岩也具有一定的相似性^[23]。Pb 同位素具有均一的组成,²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 值、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 值和²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 值分别为 17.946~18.071、15.593~15.703 和 37.812~38.072,指示成矿金属来源于震旦系—寒武系^[4]。硫化物 δ³⁴S 值相对集中,为 12.94‰~19.40‰,表明其主要来自地层中海相硫酸盐的还原^[13]。因此,震旦系—寒武系是铅锌成矿物质的主要来源,矿区可能存在被破坏的古油藏,古油藏的热裂解为成矿作用提供了还原环境,并为成矿流体中的金属离子沉淀提供了还原硫^[6,29]。而区内闪锌矿中流体包裹体挥发分 δ¹³C_{CH₄} 值为-36.01‰~-28.80‰,δ¹³C_{C₂H₆} 值为-27.72‰~-22.44‰;石英流体包裹体 δD 值为-113‰和-70‰,δ¹⁸O_{H₂O} 值为13.1‰~16.7‰;方解石流体包裹体 δD 值为-76‰和-68‰,δ¹⁸O_{H₂O} 值为 4.5‰~8.7‰^[53]。上述特征均显示成矿流体

具有盆地卤水和有机流体混合特征,且有机流体中含有大量 H_2S ^[13],推测为热化学硫酸盐还原(TSR)作用而成,并形成区内还原性有机流体。由此可见,有机质尤其是还原性有机流体与铅锌成矿的关系十分密切。综合上述研究,马元铅锌矿床的成矿过程(图10)大致如下。

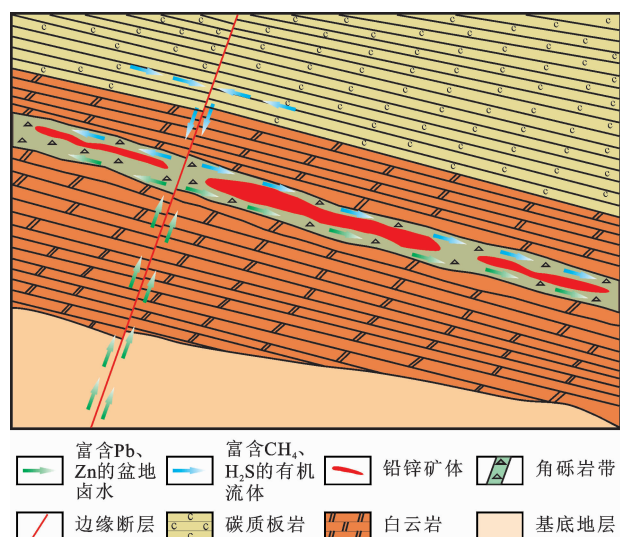
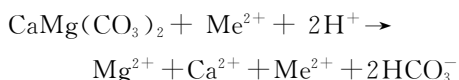


图10 马元铅锌矿床成矿模式

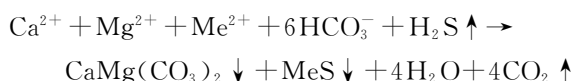
Fig. 10 Metallogenic Model of Mayuan Pb-Zn Deposit

(1) 扬子板块北缘震旦纪盆地沉积岩成岩后的地下卤水在循环过程中下渗到深部基底岩系,并不断被加热(可能存在异常的地热梯度),在其流过程中不断萃取基底岩石中的Pb、Zn等成矿元素,形成了富含Pb、Zn的成矿流体。其化学式为



(2) 加里东期,南、北大陆开始俯冲汇聚,扬子板块北缘前沿不均匀隆升,在碑坝古陆隆升过程中,导致其周缘震旦系灯影组构造角砾岩的形成。同时,盆地升温,寒武系烃源岩热成熟形成油气。盆地流体在构造应力和重力势驱动下由盆地深部向边缘流动,盆地中的油气也运移到矿区角砾岩带中,围岩的致密性使其能够得以保存并形成古油气藏。随着温度的不断升高,高温热化学还原作用形成富含 CH_4 和 H_2S 的有机还原性流体,并不断溶蚀围岩形成孔洞。

(3) 当富含Pb、Zn等成矿物质的成矿流体运移至富含有机还原性流体的矿区角砾岩带时,两种流体混合,Pb、Zn等遇到 H_2S 而沉淀,并伴生热液白云石等。其化学式为



6 结 语

(1) 马元铅锌矿床广泛发育不同赋存形式、不同成熟度的有机质,主要包括震旦系灯影组白云岩中菌藻类、下寒武统郭家坝组碳质板岩中分散有机质、矿区角砾岩带沥青及甲烷与乙烷等气态烃类。

(2) 各类有机质主要为低碳数正构烷烃,显示以浅海环境的藻类来源为主。有机质生物标志化合物参数显示其均处于过成熟演化程度。

(3) 各类有机质C同位素组成一致, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-35.3\text{‰} \sim -31.4\text{‰}$,与闪锌矿流体包裹体中甲烷、乙烷等C同位素一致,显示有机成因碳典型特征;沥青 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 $17.946 \sim 18.071$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 $15.593 \sim 15.703$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值为 $37.812 \sim 38.072$,Pb模式年龄为 $612 \sim 478$ Ma,结合油-源对比结果,沥青主要来源于下寒武统郭家坝组烃源岩,郭家坝组烃源岩经历了较强的还原环境和缺氧的高盐度环境。

(4) 马元铅锌矿床有机质与铅锌成矿关系密切,富含Pb、Zn的盆地卤水与富含 CH_4 、 H_2S 的有机还原性流体混合是重要成矿机制。成矿过程大致为:高温热化学还原作用使得原油气藏转化为高硫气藏,提供还原性有机流体;当富含Pb、Zn等成矿物质的盆地卤水与有机还原性流体运移至灯影组角砾岩带时,两种流体混合,Pb、Zn等遇到 H_2S 而沉淀,并伴生热液白云石等,形成了马元铅锌矿床。

谨以此文向长安大学七十周年华诞送上真挚祝福! 2001年8月,我满载父母的期待,踌躇满志从海滨城市大连千里迢迢来到古都西安开启人生蜕变的征程,从此与长安大学结下了不解之缘! 这是我第一次出远门,这一次远门打开了我生命的一扇窗,铺就了我成长进步最坚实的一段路! 窗外时光弹指过,席前花影座间移。我的本科、硕士、博士阶段都在长安大学度过,这“缘”一结就是十年,人生最宝贵的十年! 十年的青葱岁月、难忘时光,有书生意气、豪情万丈;十年的孜孜以求、奋斗磨砺,有纯真自信、苦闷彷徨……这十年经历刻骨铭心,直至现在还经常在我梦里倔强的闪现、愈久弥香! 我今天的成长,都与母校的培养、教诲与惠泽密不可分、息息相关。感恩我的母校——长安大学! 春华秋实七十载,桃李芬芳满天下,师恩教诲永不忘! 祝愿母校人才辈出、再创辉煌! 我将继续传承赓续“弘毅明德,笃学创新”的母校精神,不断砥砺滋养初心使命,在本职

岗位上撸起袖子加油干,为母校添光增彩,在全面建设社会主义现代化事业的新征程上为祖国添砖加瓦!此外,野外工作得到汉中市天鸿基矿业有限公司王定旺总经理、张新胜副总经理等的帮助,研究过程中得到长安大学刘淑文副教授、中国地质调查局西安地质调查中心叶芳研究员的帮助,在此一并表示感谢!

参考文献:

References:

[1] 顾雪祥,章永梅,李葆华,等. 沉积盆地中金属成矿与油气成藏的耦合关系[J]. 地学前缘,2010,17(2):83-105.
GU Xue-xiang,ZHANG Yong-mei,LI Bao-hua,et al. The Coupling Relationship Between Metallization and Hydrocarbon Accumulation in Sedimentary Basins[J]. Earth Science Frontiers,2010,17(2):83-105.

[2] 张玲,杨恩林,方开雄. 生物-有机质与金属矿床成矿作用研究进展[J]. 现代矿业,2014,30(5):67-70.
ZHANG Ling,YANG En-lin,FANG Kai-xiong. Analysis on the Research Status of Biomineralization and Metal Deposit Mineralization[J]. Modern Mining,2014,30(5):67-70.

[3] 吴越,张长青,毛景文,等. 油气有机质与 MVT 铅锌矿床的成矿:以四川赤普铅锌矿为例[J]. 地球学报,2013,34(4):425-425.
WU Yue,ZHANG Chang-qing,MAO Jing-wen,et al. The Relationship Between Oil-gas Organic Matter and MVT Mineralization: A Case Study of the Chipu Lead-zinc Deposit,Sichuan[J]. Acta Geoscientia Sinica,2013,34(4):425-436.

[4] 黎洪秩. 陕西马元地区楠木树铅锌矿床有机流体成矿的包裹体证据[D]. 成都:成都理工大学,2017.
LI Hong-zhi. Fluid Inclusions Evidences for the Mineralization of the Organic Fluid in the Nanmushu Pb-Zn Deposit, Mayuan, Shaanxi, China [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology,2017.

[5] 侯满堂. 陕西马元铅锌矿有机质与成矿作用的关系研究[J]. 中国地质,2009,36(4):861-870.
HOU Man-tang. The Relationship Between Organic Matter and Lead-zinc Mineralization in the Mayuan Lead-zinc Deposit, Shaanxi Province[J]. Geology in China,2009,36(4):861-870.

[6] 宋志娇,陈翠华,尹力,等. 陕西马元铅锌矿床中有机质的存在及其对成矿的作用[J]. 现代地质,2018,32(6):1272-1282.
SONG Zhi-jiao,CHEN Cui-hua,YIN Li,et al. The

Existence and Effect of Organic Matter in the Mineralization Process of Mayuan Pb-Zn Deposit,North of the Yangtze Plate,China[J]. Geoscience,2018,32(6):1272-1282.

[7] 李发源,顾雪祥,付绍洪,等. 有机质在 MVT 铅锌矿床形成中的作用[J]. 矿物岩石地球化学通报,2002,21(4):272-276.
LI Fa-yuan,GU Xue-xiang,FU Shao-hong,et al. The Role of Organic Matter in the Formation of MVT Pb-Zn Deposit[J]. Bulletin of Mineralogy,Petrology and Geochemistry,2002,21(4):272-276.

[8] 安鑫鹏,汤静如,曾南石,等. 广西盘龙铅锌矿床赋矿地层有机质特征与成矿作用关系探讨[J]. 桂林理工大学学报,2020,40(1):36-46.
AN Xin-peng,TANG Jing-ru,ZENG Nan-shi,et al. Discussion on the Relationship Between Organic Matter Characteristics and Mineralization of Ore-bearing Strata in Panlong Lead-zinc Deposit, Guangxi [J]. Journal of Guilin University of Technology,2020,40(1):36-46.

[9] 王国芝,刘树根,陈翠华,等. 四川盆地东南缘河坝 MVT 铅锌矿与古油气藏的成生关系[J]. 地学前缘,2013,20(1):107-116.
WANG Guo-zhi,LIU Shu-gen,CHEN Cui-hua,et al. The Genetic Relationship Between MVT Pb-Zn Deposits and Paleo-oil/gas Reservoirs at Heba, South-eastern Sichuan Basin[J]. Earth Science Frontiers,2013,20(1):107-116.

[10] HOU L H,YANG F,YANG C,et al. Characteristics and Formation of Sinian (Ediacaran) Carbonate Karstic Reservoirs in Dengying Formation in Sichuan Basin,China[J]. Petroleum Research,2020,DOI:10.1016/j.ptlrs.2020.11.003.

[11] 腾格尔,高长林,胡凯,等. 上扬子北缘下组合优质烃源岩分布及生烃潜力评价[J]. 天然气地球科学,2007,18(2):254-259.
TENG Ge-er,GAO Chang-lin,HU Kai,et al. High Quality Source Rocks of Lower Combination in the Northern Upper-Yangtze Area and Their Hydrocarbon Potential[J]. Natural Gas Geoscience,2007,18(2):254-259.

[12] 王国芝,赵甫峰,付于真,等. 四川盆地北缘灯影组中 MVT 铅锌矿成矿时代的确定[J]. 矿物学报,2015,35(增1):723.
WANG Guo-zhi,ZHAO Pu-feng,FU Yu-zhen,et al. Determination of Metallogenic Age of MVT Pb-Zn Deposit in Dengying Formation, Northern Margin of

- Sichuan Basin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35 (S1):723.
- [13] 高永宝,李侃,钱兵,等. 扬子北缘马元铅锌矿床闪锌矿微量元素及 S-Pb-He-Ar-C 同位素地球化学研究[J]. *岩石学报*, 2016, 32(1):251-263.
- GAO Yong-bao, LI Kan, QIAN Bing, et al. Trace Elements, S, Pb, He, Ar and C Isotopes of Sphalerite in the Mayuan Pb-Zn Deposit, at the Northern Margin of the Yangtze Plate, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(1):251-263.
- [14] SONG Z J, CHEN C H, YANG Y L, et al. Mineralization Age and Sources of Ore-forming Material of the Nanmushu Zn-Pb Deposit in the Micangshan Tectonic Belt at the Northern Margin of the Yangtze Craton, China: Constraints from Rb-Sr Dating and Sr-Pb Isotopes[J]. *Resource Geology*, 2020, 70(3):273-295.
- [15] 侯满堂,王党国,邓胜波,等. 陕西马元地区铅锌矿地质特征及矿床类型[J]. *西北地质*, 2007, 40(1):42-60.
- HOU Man-tang, WANG Dang-guo, DENG Sheng-bo, et al. *Geology and Genesis of the Mayuan Lead-zinc Mineralization Belt in Shaanxi Province* [J]. *North-western Geology*, 2007, 40(1):42-60.
- [16] 刘淑文,李荣西,刘云华,等. 扬子板块北缘马元铅锌矿地球化学特征及成矿机制探讨[J]. *地球学报*, 2016, 37(1):101-110.
- LIU Shu-wen, LI Rong-xi, LIU Yun-hua, et al. *Geochemical Characteristics and Metallogenic Mechanism of the Mayuan Pb-Zn Deposit on the Northern Margin of Yangtze Plate* [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2016, 37(1):101-110.
- [17] 王晓虎,薛春纪,李智明,等. 扬子陆块北缘马元铅锌矿床地质和地球化学特征[J]. *矿床地质*, 2008, 27(1):37-48.
- WANG Xiao-hu, XUE Chun-ji, LI Zhi-ming, et al. *Geological and Geochemical Characteristics of Mayuan Pb-Zn Ore Deposit on Northern Margin of Yangtze Landmass* [J]. *Mineral Deposits*, 2008, 27(1):37-48.
- [18] 李厚民,陈毓川,王登红,等. 陕西南郑地区马元锌矿的地球化学特征及成矿时代[J]. *地质通报*, 2007, 26(5):546-552.
- LI Hou-min, CHEN Yu-chuan, WANG Deng-hong, et al. *Geochemistry and Mineralization Age of the Mayuan Zinc Deposit, Nanzheng, Southern Shaanxi, China* [J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(5):546-552.
- [19] 高永宝,李侃,钱兵,等. 扬子北缘马元铅锌矿床地质、地球化学及成因[J]. *地质论评*, 2015, 61(增1):309-310.
- GAO Yong-bao, LI Kan, QIAN Bing, et al. *Geology, Geochemistry and Genesis of Mayuan Lead-zinc Deposit in the Northern Margin of Yangtze* [J]. *Geological Review*, 2015, 61(S1):309-310.
- [20] 侯满堂,王党国,杨宗让,等. 陕西马元地区铅锌矿地质特征及找矿远景[J]. *中国地质*, 2007, 34(1):101-109.
- HOU Man-tang, WANG Dang-guo, YANG Zong-rang, et al. *Geological Characteristics of Lead-zinc Mineralized Zones in the Mayuan Area, Shaanxi and Their Ore Prospects* [J]. *Geology in China*, 2007, 34(1):101-109.
- [21] 刘淑文,石顺,李荣西,等. 扬子板块北缘马元铅锌矿床稀土元素地球化学研究[J]. *矿床地质*, 2013, 32(5):979-988.
- LIU Shu-wen, SHI Shun, LI Rong-xi, et al. *REE Geochemistry of Mayuan Pb-Zn Deposit on Northern Margin of Yangtze Plate* [J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(5):979-988.
- [22] 陈宝赞,李荣西,刘淑文,等. 马元铅锌矿成矿流体类型:来自稀土元素的证据[J]. *矿床地质*, 2012, 31(增):531-532.
- CHEN Bao-yun, LI Rong-xi, LIU Shu-wen, et al. *Metallogenic Fluid Types of Mayuan Lead-zinc Deposit: Evidence from Rare Earth Elements* [J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(S):531-532.
- [23] 宋志娇,陈翠华,张燕,等. 陕西楠木树铅锌矿床稀土元素地球化学特征及其意义[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 45(6):14-24.
- SONG Zhi-jiao, CHEN Cui-hua, ZHANG Yan, et al. *Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements from the Nanmushu Pb-Zn Deposit in the Mayuan Area, Shaanxi, China* [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science and Technology Edition)*, 2018, 45(6):14-24.
- [24] 韩一筱,刘云华,刘淑文,等. 马元铅锌矿床角砾岩成因及成矿地质背景[J]. *地学前缘*, 2016, 23(4):94-101.
- HAN Yi-xiao, LIU Yun-hua, LIU Shu-wen, et al. *Origin of the Breccia and Metallogenic Geological Background of Mayuan Pb-Zn Deposit* [J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(4):94-101.
- [25] 石顺. 马元铅锌矿角砾岩成因及其成矿作用研究[D]. 西安:长安大学, 2015.

- SHI Shun. Origin of Breccia and Its Metallogenes of Mayuan Lead-zinc Deposit[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [26] 毛秀丽. 四川盆地北缘灯影组 MVT 铅锌矿成矿物质来源研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- MAO Xiu-li. Studies on the Ore-forming Material Sources of the MVT Lead-zinc Deposit occurred in Dengying Formation in the Northern Margin of the Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [27] 宋志娇, 陈翠华, 张 燕, 等. 陕西马元地区楠木树铅锌矿床成矿物质来源: 来自氢、氧同位素和微量元素的制约[J]. 矿床地质, 2018, 37(5): 985-1000.
- SONG Zhi-jiao, CHEN Cui-hua, ZHANG Yan, et al. Metallogenic Sources of Nanmushu Pb-Zn Deposit in Mayuan Area, Shaanxi Province: Constraint from Hydrogen and Oxygen Isotopes and Trace Elements[J]. Mineral Deposits, 2018, 37(5): 985-1000.
- [28] 李厚民, 王登红, 张长青, 等. 陕西几类重要铅锌矿床的矿物微量元素和稀土元素特征[J]. 矿床地质, 2009, 28(4): 434-448.
- LI Hou-min, WANG Deng-hong, ZHANG Chang-qing, et al. Characteristics of Trace and Rare Earth Elements in Minerals from Some Typical Lead-zinc Deposits of Shaanxi Province[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(4): 434-448.
- [29] 黄小东, 陈翠华, 赖 翔, 等. 四川盆地北缘马元铅锌矿床与古油藏关系研究[J]. 中国地质, 2019, 46(6): 1547-1555.
- HUANG Xiao-dong, CHEN Cui-hua, LAI Xiang, et al. The Genetic Relationship Between Pb-Zn Deposits and Paleo-oil Reservoirs in Mayuan, Northern Sichuan Basin[J]. Geology in China, 2019, 46(6): 1547-1555.
- [30] XIONG S F, JIANG S Y, MA Y, et al. Ore Genesis of Kongxigou and Nanmushu Zn-Pb Deposits Hosted in Neoproterozoic Carbonates, Yangtze Block, SW China: Constraints from Sulfide Chemistry, Fluid Inclusions, and *In-situ* S-Pb Isotope Analyses[J]. Precambrian Research, 2019, 333: 105405.
- [31] 刘淑文, 刘玲芳, 高永宝, 等. 扬子陆块北缘马元铅锌矿床成矿物质来源探讨: 来自 C、O、H、S、Pb、Sr 同位素地球化学的证据[J]. 矿床地质, 2012, 31(3): 545-554.
- LIU Shu-wen, LIU Ling-fang, GAO Yong-bao, et al. Sources of Metallogenic Materials for Mayuan Pb-Zn Deposit on Northern Margin of Yangtze Plate: Evidence from C, O, H, S, Pb and Sr Isotope Geochemistry[J]. Mineral Deposits, 2012, 31(3): 545-554.
- [32] 刘淑文, 李荣西, 刘云华, 等. 陕西南郑马元铅锌矿床热液白云石地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2015, 39(6): 1083-1093.
- LIU Shu-wen, LI Rong-xi, LIU Yun-hua, et al. C, O, Sr Isotope and REE Geochemistry of Hydrothermal Dolomites from Mayuan Pb-Zn Deposit, Nanzheng, Shaanxi, China [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2015, 39(6): 1083-1093.
- [33] 齐 文, 侯满堂, 汪克明, 等. 陕西南郑县马元一带发现大型层控型铅锌矿带[J]. 地质通报, 2004, 23(11): 1139-1142.
- QI Wen, HOU Man-tang, WANG Ke-ming, et al. A Large-scale Stratabound Lead-zinc Metallogenic Belt Discovered in the Mayuan Area, Nanzheng County, Shaanxi Province [J]. Geological Bulletin of China, 2004, 23(11): 1139-1142.
- [34] 胡 鹏, 吴 越, 张长青, 等. 扬子板块北缘马元铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征与指示意义[J]. 矿物学报, 2014, 34(4): 461-468.
- HU Peng, WU Yue, ZHANG Chang-qing, et al. Trace and Minor Elements in Sphalerite from the Mayuan Lead-zinc Deposit, Northern Margin of the Yangtze Plate: Implications from LA-ICP-MS Analysis [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2014, 34(4): 461-468.
- [35] 陈宝赞, 李荣西, 刘海青, 等. 陕西南郑马元铅锌矿区灯影组白云岩地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(2): 193-200.
- CHEN Bao-yun, LI Rong-xi, LIU Hai-qing, et al. Geochemical Characteristics of Dengying Dolomite in the Mayuan Lead-zinc Orefield, Nanzheng, Shaanxi [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2014, 33(2): 193-200.
- [36] 杨元元, 马寅生, 刘成林, 等. 风化作用对烃源岩有机质丰度的影响: 以柴北缘石灰沟克鲁克组为例[J]. 地学前缘, 2016, 23(5): 113-118.
- YANG Yuan-yuan, MA Yin-sheng, LIU Cheng-lin, et al. Influence of Weathering on Abundance of Source Rocks: A Case Study of Keluke Formation of Upper Carboniferous in the Shihuigou Area, North Margin of Qaidam Basin [J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(5): 113-118.
- [37] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(8): 1255-1268.

- [38] GRANTHAM P J. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 12(6):495-506.
- [39] BUCHARDT B, CHRISTIANSEN F G, NOHR-HANSEN H, et al. Composition of Organic Matter in Source Rocks Petroleum Geology of North Greenland[J]. *GEUS Bulletin*, 1989, 158:32-39.
- [40] 孟凡巍, 周传明, 燕 夔, 等. 通过 C_{27}/C_{29} 甾烷和有机碳同位素来判断早古生代和前寒武纪的烃源岩的生物来源[J]. *微体古生物学报*, 2006, 23(1):51-56.
- MENG Fan-wei, ZHOU Chuan-ming, YAN Kui, et al. Biological Origin of Early Palaeozoic and Precambrian Hydrocarbon Source Rocks Based on C_{27}/C_{29} Sterane Ratio and Organic Carbon Isotope[J]. *Acta Micropalaeontologica Sinica*, 2006, 23(1):51-56.
- [41] ZUMBERGE J E. Prediction of Source Rock Characteristics Based on Terpane Biomarkers in Crude Oils; A Multivariate Statistical Approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6):1625-1637.
- [42] NETO F A, TRENDLE J M, RESTLE A, et al. Occurrence and Formation of Tricyclic Terpanes in Sediments and Petroleums[M] // SCHENCK P A, LEE-UW J W, LIJMBACH G W M. *Advances in Organic Geochemistry Oxford: Pergamon Press*, 1983: 731-745.
- [43] PETERS K, MOLDOWAN J. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments[M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1993.
- [44] TISSOT B P, WELTE D H. Petroleum Formation and Occurrence[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1989.
- [45] OURISSON G, ROHMER M, PORALLA K. Prokaryotic Hopanoids and Other Polyterpenoid Sterol Surrogates[J]. *Annual Review of Microbiology*, 1987, 41(1):301-333.
- [46] 邹才能, 杜金虎, 徐春春, 等. 四川盆地震旦系—寒武系特大型气田形成分布、资源潜力及勘探发现[J]. *石油勘探与开发*, 2014, 41(3):278-293.
- ZOU Cai-neng, DU Jin-hu, XU Chun-chun, et al. Formation, Distribution, Resource Potential and Discovery of the Sinian-Cambrian Giant Gas Field, Sichuan Basin, SW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014, 41(3):278-293.
- [47] 赵文智, 胡素云, 汪泽成, 等. 中国元古界—寒武系油气地质条件与勘探地位[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(1):1-13.
- ZHAO Wen-zhi, HU Su-yun, WANG Ze-cheng, et al. Petroleum Geological Conditions and Exploration Importance of Proterozoic to Cambrian in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(1):1-13.
- [48] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地威远气田硫化氢的成因及其证据[J]. *科学通报*, 2006, 51(23):2780-2788.
- ZHU Guang-you, ZHANG Shui-chang, LIANG Ying-bo, et al. The Genesis of H_2S in the Weiyuan Gas Field, Sichuan Basin and Its Evidence[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(23):2780-2788.
- [49] 李 玲, 王铜山, 汪泽成, 等. 四川盆地震旦系灯影组天然气晚期成藏特征及意义[J]. *天然气地球科学*, 2014, 25(9):1378-1386.
- LI Ling, WANG Tong-shan, WANG Ze-cheng, et al. The Characteristics and Implications of Late Gas Accumulation in the Sinian Dengying Formation of Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2014, 25(9):1378-1386.
- [50] 李 伟, 胡国艺, 周进高. 四川盆地桐湾期古隆起震旦系储层沥青特征与天然气聚集机制[J]. *天然气工业*, 2015, 35(6):14-23.
- LI Wei, HU Guo-yi, ZHOU Jin-gao. Asphalt Features and Gas Accumulation Mechanism of Sinian Reservoirs in the Tongwan Palaeo-uplift, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(6):14-23.
- [51] 张水昌, 朱光有. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力[J]. *石油学报*, 2006, 27(5):1-8.
- ZHANG Shui-chang, ZHU Guang-you. Gas Accumulation Characteristics and Exploration Potential of Marine Sediments in Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 27(5):1-8.
- [52] ZARTMAN R E, DOE B R. Plumbotectonics: The Model[J]. *Tectonophysics*, 1981, 75(1):135-162.
- [53] LIU S W, LI R X, CHI G X, et al. Geochemical Characteristics and Sources of Ore-forming Fluids of the Mayuan Pb-Zn Deposit, Nanzheng, Shaanxi, China[J]. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 2015, 89(3):783-793.