湘西北张家界地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系镍钼矿层生物标志物的特征

黄 燕[1],林 丽[1],杨永军[2],马莉燕[3],李德亮[4],庞艳春[1]
HUANG Yan[1], LIN Li[1], YANG Yong-jun[2], MA Li-yan[3], LI De-liang[4], PANG Yan-chun[1]

1. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059;
2. 四川省地质矿产勘查开发局 402 地质队,四川 成都 611730;
3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
4. 重庆市地质矿产研究院,重庆 400042
1. *Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *Sichuan*,*China;*
2. *No.*402 *Geolgical Team of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Chengdu* 611730, *Sichuan, China;*
3. *Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou* 510640, *Guangdong ,China;*
4. *Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing* 400042, *China*

摘要:以湖南张家界天门山地区下寒武统牛蹄塘组底部的黑色页岩镍钼矿层为研究对象,对其进行了生物标志化合物特征的分析。发现该矿层的正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物具有以下特征:①正构烷烃 OEP(奇偶优势)接近 1.0,无明显奇偶优势;$(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$比值为 0.7~10.4,平均为 6.16,显示轻烃组分占绝对优势;样品富含姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph),比值平均为 0.26,具有植烷优势。②萜烷相对丰度三环萜烷>五环三萜烷>四环萜烷;三环萜烷中 C_{21}、C_{23}、C_{24} 呈倒 V 字形分布;C_{24} 四环萜与相邻 C_{26} 三环萜比值为 0.50;Ts/(Tm +Ts)比值在 0.40~0.43 之间,平均为 0.42;γ-蜡烷指数介于 0.10~0.17 之间,平均值为 0.13。③规则甾烷呈不对称的 V 字形分布,表现为 $C_{27}>C_{29}>C_{28}$ 的分布特征;C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷平均比值为 1.46(>1);检测出一定丰度的 4-甲基甾烷。这些特征共同指示了张家界地区早寒武世黑色岩系形成于菌藻类(蓝绿藻、甲藻等)和低等浮游生物大量繁殖的浅海还原环境。

关键词:分子古生物学;生物标志化合物;牛蹄塘组;镍钼矿层;沉积环境;湖南
中图分类号:P534.41;P618.12 **文献标志码**:A **文章编号**:1671-2552(2011)01-0126-08

Huang Y, Lin L, Yang Y J, Ma L Y, Li D L, Pang Y C. Characteristics of biomarkers of Ni-Mo ore bed of black shale of Early Cambrian Niutitang Formation in the Zhangjiajie area, northwestern Hunan, China. ***Geological Bulletin of China,*** **2011,30(1):126-133**

Abstract: The black shales are enriched with organic matter in Palaeozoic distributed widely in South China, with multi-metal elements of enrichment in them. In this paper, in terms of molecular paleontology, we studied the characteristics of biomarkers of Early Cambrian Niutitang Formation Ni-Mo ore bed of black shale in the Tianmenshan area, Zhangjiajie, Hunan. And abundant biomarkers, including n-alkanes, isoprenoid, terpanes and steranes, have been detected from the ore bed. They have the following characteristics: ① OEP values of the n-alkanes close to 1.0, showing no odd-even carbon dominance. The ratio of $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ is

收稿日期:2010-10-15;**修订日期**:2010-11-01
资助项目:国家自然科学基金项目(批准号:40743016)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(编号:20095122110013)和中国石化海相油气勘探前瞻性项目(编号:G0800-06-ZS-319)
作者简介:黄燕(1987-),女,在读硕士,古生物学与地层学专业。E-mail:huangyan683@yahoo.com.cn
通讯作者:林丽(1965-),女,博士,教授,从事生物成矿研究。E-mail:linli@cdut.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.7−10.4, with an average of 6.16, indicating a dominant role of light hydrocarbon components. Pristane (Pr) and phytane (Ph) are enriched in samples. The average ratio of Pr/Ph is 0.26, showing phytane dominance. ②According to the relatively abundance, tricyclic terpane > pentacyclic triterpane > quartcyclic terpane. The tricyclic terpane contents of C_{21},C_{23} and C_{24} show the distribution of V shape. The ratio of C_{24} of the quartcyclic terpane and C_{26} of the tricyclic terpane is 0.50. The ratio of Ts/ (Tm+Ts) is between 0.40 and 0.43, with the average is 0.42. The value of gammacerane is between 0.10 and 0.17, with the average is 0.13. ③ The sterane characteristics of C_{27}>C_{29}>C_{28} show the distribution of asymmetrical V shape. The average ratio of C_{27} and C_{29} of the sterane is 1.46(> 1). Any 4−methyl sterane is detected in the samples. All of the biomarkers indicate the reducing and neritic sedimentary environments of black shales which bacteria, algae (blue−green algae, dinoflagellate, etc.) and low plankton are prosperous.

Key words: molecular paleontology; biomarkers; Niutitang Formation; Ni−Mo ore bed; sedimentary environment; Hunan

下寒武统黑色岩系在扬子地台南缘广泛分布。这套黑色岩系包括颜色为黑色的各种页岩、硅质泥岩、粉砂岩及少量的碳酸盐岩、沉积磷块岩、重晶石岩[1−4]。该岩系底部富含镍钼铂多金属矿产和非金属矿产,含丰富的生物化石群,如澄江动物群、松林动物群等。

早寒武世牛蹄塘组黑色岩系，前人主要从地质学、岩石学、岩石地球化学、微体古生物学、沉积学、矿床学等方面的资料进行综合分析[1,5−10],认为下寒武统牛蹄塘组形成于缺氧的还原环境,2006年陈兰[11]开始从有机地球化学角度对湘黔地区该时段的黑色页岩做了有关生物标志化合物方面的研究探讨。本文采集了湖南张家界天门山地区后坪、大坪、柑子坪、大浒等多处的样品,从分子古生物学着手，通过对张家界天门山地区下寒武统牛蹄塘组底部的黑色页岩镍钼矿层样品的生物标志化合物特征的研究，进一步分析其生物母源和沉积环境的特征。

1　区域地质概况

张家界地区地处北纬 10°15′~110°55′、东经 110°15′~110°55′，位于扬子陆块与南华活动带的过渡区，在大地构造位置上跨越上扬子地块和江南地块[12]。该区位于扬子陆块东南缘和江南造山带中段,发育中、新元古代至新生代地层;发育多种类型的岩浆岩、变质岩;存在多期次的构造运动,构造复杂,构造线方向主要为北东、北北东向。区内岩浆岩分布面积小,但类型较多,有超基性、基性、中酸性岩石等[13]。张家界地区下寒武统牛蹄塘组底部黑色页岩镍钼多元素富集层主要分布地带为：北东端起自湖南省慈利县大浒、南岳,途经张家界市(原大庸县)天门山地段,南西端至永顺县青天坪一带,走向长约 80km,分布宽约 20km[14]。

2　样品的采集与测试方法

样品采集于湖南张家界天门山地区的后坪、大坪、柑子坪、大浒,为下寒武统牛蹄塘组底部黑色页岩镍钼矿石(样品号 ZJJGZP、ZJJDP−1、ZJJDP−3、ZJJHP−15、ZJJDH−1)。

样品的抽提和生物标志化合物的测定均是在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成的。将收集到的岩石样品粉碎后(小于 80 目)采用索氏抽提法进行抽提,抽提完毕的样品进行旋转蒸发富集和应用柱色谱法进行分离，然后进行生物标志化合物的分析。数据获取和提取采用 HP MS−ChemStation data system。从仪器得到的总离子流图上,利用特征离子峰提取目标化合物,根据文献保留时间、质量色谱图(TIC)与标准谱库进行相似度对比和定性分析,以峰面积进行定量。

3　饱和烃生物标志物的特征和沉积环境分析

3.1　正构烷烃

正构烷烃主峰碳数的分布及其主峰优势是一个经典的有机地化标志，能反映母质输入的差异和沉积环境特征[15]。正构烷烃系列化合物参数见表 1。

研究区样品的 m/z(质荷比)85 质量色谱图(图 1)表明,样品检测出来的正构烷烃系列,碳数分布范围主要在 nC_{15}~nC_{33} 之间。样品 ZJJDP−3 呈单峰型分布,主峰为 nC_{18},显示低碳数优势,反映水生生物来源。ZJJDP−1、ZJJGZP、ZJJHP−15 样品均呈双峰型,其中一主峰为 nC_{18},显示低碳数优势,反映水生生物来源;另一主峰为 nC_{23},OEP(奇偶优势)值均近似为 1,这种不具奇偶优势的高分子量正构烷烃,一般认为有 2 种来源,来自细菌和其它微生物蜡,或来自细菌强烈改造过的高等植物蜡[16]。ZJJDH−1 主峰

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

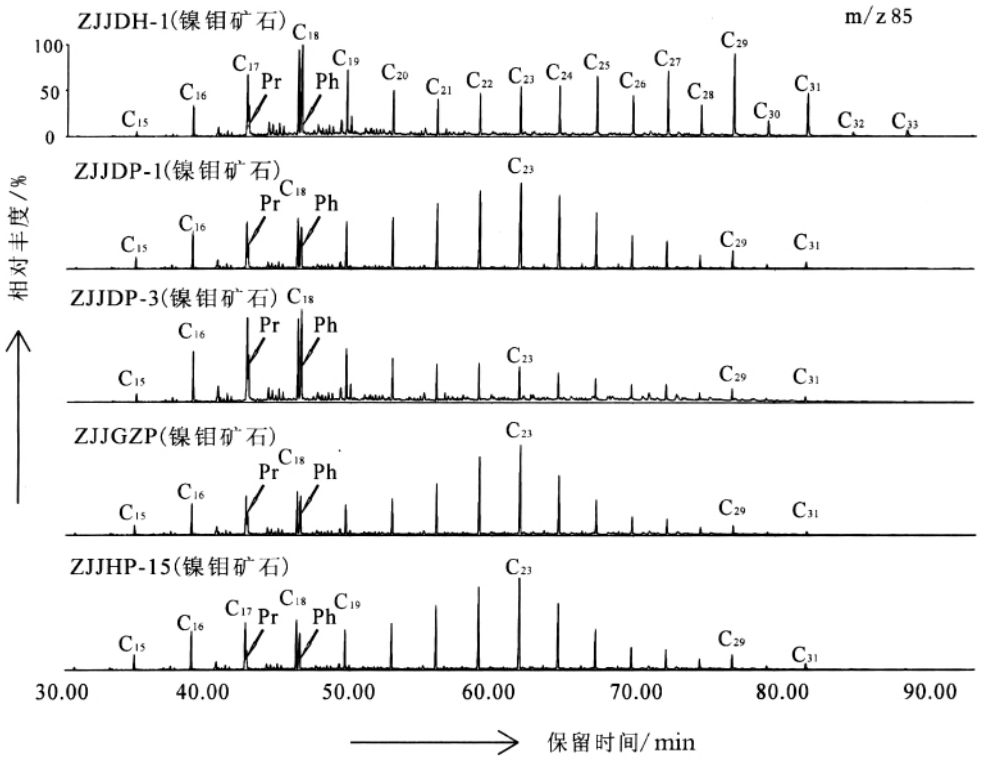


图 1 样品质量色谱图(m/z 85)

Fig. 1 The mass chromatogram of samples (m/z 85)

表 1 样品正构烷烃及类异戊二烯烃参数

Table 1 The parameters of n-alkanes and isoprenoid of samples

样品号	OEP（奇偶优势）	正构烷烃 $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$	类异戊二烯烃 Pr/Ph
ZJJDH-1	1.35	0.70	0.18
ZJJDP-1	1.05	6.77	0.27
ZJJDP-3	1.12	4.07	0.26
ZJJGZP	0.97	10.4	0.35
ZJJHP-15	0.91	8.84	0.25
平均值	1.08	6.16	0.26

分别为 nC_{18} 和 nC_{29}，呈双峰型，OEP 为 1.35(>1)，显示水生生物来源（低碳数优势）和陆源高等植物来源（高碳数优势）2 种生物来源同时存在[17-18]。根据早寒武世尚未出现陆源高等植物的地质事实，笔者认为，有机质主要来源于菌藻类等海洋浮游生物，指示水生生物来源，个别样品的高碳数优势的情况不能代表陆源高等植物的母质输入。一方面，由于测试的样品均采自早寒武世地层，结合地史时期早寒武世尚未出现陆源高等植物，而蓝绿藻等浮游植物大量繁盛的地质背景，显然部分样品中高碳数占优势并非代表陆源高等植物的母质输入。另一方面，根据窦启龙等[19]的研究，正构烷烃很容易被微生物降解，且微生物对 C_{21} 以前的低碳数正构烷烃的降解程度要大一些，从而会造成低碳数正构烷烃的相对丰度的减少，饱和烃丰度降低。前人的研究证明，研究区样品有机质演化程度高[20]，族组分中饱和烃丰度相对较低（非烃>饱和烃）[21]，所以笔者认为张家界所测试的部分样品是因遭受降解而不呈现低碳优势的。

$(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 是油气地球化学中常用的生物输入指标，利用该比值可以区别海相或者陆相生物成因的母质类型，当比值为 0.6~1.2 时，属于陆相有机质输入型；当比值为 1.5~5.0 时，则为海相有机质输入型[22]。样品测试 $(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 比值为 0.7~10.4，平均为 6.16，比值大于 1.5，显示轻烃组分占绝对优势，反映有机质为海相输入的特点。

3.2 类异戊二烯烃

在规则类异戊二烯烃异构系列中，姥鲛烷和植烷是常用的古沉积环境标志物。研究区所有样品均检出丰富的姥鲛烷（Pr）和植烷（Ph）（图 1）。Volkman

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等[23]曾指出姥鲛烷和植烷来源于叶绿素 α 的植基侧链，而寒武纪具叶绿素的生物主要为藻类，因此推测样品中的姥鲛烷和植烷的母质来源可能是藻类。

姥鲛烷、植烷及其比值 Pr/Ph 常作为判断原始沉积环境氧化-还原条件和介质盐度的标志。如 Peters 等[24]认为，在强还原、高含盐的沉积环境中，常有强烈的植烷优势；在还原环境中，植烷丰度明显减弱，但仍可保持一定的优势；在弱氧化-弱还原的环境中则常具有强烈的姥鲛烷优势。Fu 等[25]也认为，低比值(Pr/Ph<0.6)代表缺氧的超盐度环境。研究区样品检测出 Pr/Ph 比值范围在 0.18~0.35 之间(表 1)，平均值为 0.26，所有样品的 Pr/ Ph<0.6，具有植烷优势，显示了强还原的缺氧的超盐度环境。

一般认为 C_{20} 以下的类异戊二烯烃来源于叶绿素的植醇侧链，高等植物的叶绿素、藻菌中的藻菌素在微生物作用下均可分解形成植醇。而 C_{20} 以上的规则类异戊二烯烃可以来源于古细菌的细胞膜[26-27]。因此，由样品的类异戊二烯烃判断，有机质可能来源于古细菌和藻类。

3.3　萜类化合物

m/z 191 质量色谱图(图 2)表明，研究区黑色岩系样品均检测出明显的藿烷系列(五环三萜类化合物)、三环萜烷和少量的四环萜烷，萜烷化合物以 C_{30} 藿烷占优势，其相对丰度三环萜烷>五环三萜烷>四环萜烷。三环萜烷占有较大比例，其碳数分布范围较宽，为 C_{19}~C_{30}，均以 C_{23} 为主峰。萜烷系列化合物参数见表 2。

据研究，三环萜烷的大量出现是细菌和藻类来源的可靠的标示(同时须考虑到三环萜烷的抗生物降解能力很强，甚至超过藿烷)[21]。如 Aquinoneto 等[28]发现长链三环萜化合物广泛存在于未接受大量高等植物输入的海相沉积物和原油中，由此认为这类化合物是菌藻成因的，并根据实验模拟，认为其先体可能是古细菌细胞壁的类脂组分中的异戊醇(C_{30})在还原条件下经环化而成的[29]；Azevndo 等[30]认为高浓度的三环萜烷与富含塔斯玛尼亚藻(Tasmanite)的岩石有关。近来的研究也同样表明三环萜烷的前生物为微生物和藻类[31]。因此，在老地层中三环萜烷的存在可能是菌藻生物来源的最可靠的指标之一。研

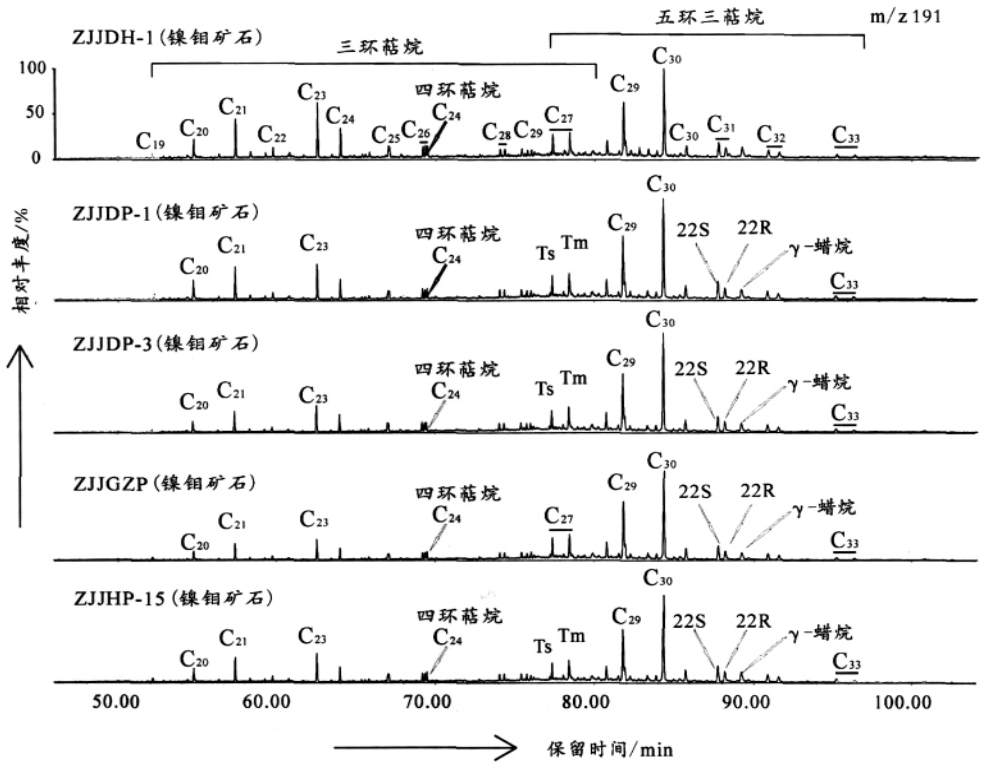


图 2　样品萜类化合物质量色谱图(m/z 191)

Fig. 2　The mass chromatogram of samples (m/z 191)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 样品萜类化合物参数

Table 2 The parameters of terpane of samples

样品号	C_{24} 四环/C_{26} 三环	Ts/(Tm+ Ts)	γ-蜡烷/αβ 藿烷
ZJJDH-1	0.50	0.43	0.17
ZJJDP-1	0.50	0.43	0.14
ZJJDP-3	0.50	0.42	0.11
ZJJGZP	0.50	0.42	0.10
ZJJHP-15	0.50	0.40	0.15
平均值	0.50	0.42	0.13

究区样品中广泛分布的长链三环萜烷化合物指示其有机质母源为菌藻类等低等水生生物。

三环萜烷中 C_{21} 相对丰度较低，C_{23} 丰度较高，且 C_{21}、C_{23}、C_{24} 呈倒 V 字形分布。一般认为三环萜烷的这种分布特征与咸水环境有关，同时也显示了菌藻类等低等生物输入的特征[32-33]。

四环萜烷，通常认为它们是藿烷或者藿烷前驱物——藿烯中的五元环(E 环)由于受热力作用或生物降解作用断裂而成的[28]，因此细菌是它们的生源。张家界地区的 C_{24} 四环萜与相邻的 C_{26} 三环萜比值为 0.50，这一比值分布变化不大，表现出 C_{24} 四环萜有一定的丰度，这是微生物贡献的可靠标志。

五环三萜烷碳数分布范围为 C_{27}~C_{33} 藿烷系列，藿烷的大量而广泛的存在也是菌藻生物来源的可靠指标，藿烷的母源主要来自细菌和蓝绿藻[34-35]，尽管有少量的事实证明某些高等植物中发现藿烷的前驱，但是有机质存在的时代(早寒武世)似乎限制了高等植物的来源，同时可溶有机质中低的芳烃分馏也支持了这一点[21]。可见，研究区样品中大量存在藿烷系列说明样品的有机质母源以低等生物输入为主，主要是细菌类微生物和蓝藻[28,36]。

Moldowan[37]的研究表明，Ts/(Tm+Ts)(Ts 为三降新藿烷，Tm 为三降藿烷)比值的变化也受沉积相的控制，沉积的 Eh 较低时，Ts/(Tm+Ts)比值就高；沉积的 Eh 较高时，Ts/(Tm+Ts)比值就低。孔庆云等[38]的研究也表明，Tm 向 Ts 转化时受沉积环境还原性的影响程度大于受热演化影响的程度。张家界地区黑色岩系有机质的 Ts/(Tm+Ts)比值在 0.40~0.43 之间，平均为 0.42，横向变化比较小，总体表现为有机质的成熟度较高，岩系形成于较低的 Eh 环境背景，即较强的还原环境。

研究区样品中检测出少量的 γ-蜡烷，γ-蜡烷经常出现在高盐度海相和非海相沉积物中[39]，因而一般认为 γ-蜡烷是高盐度的指标[40]，是指示沉积环境盐度的可靠指示物[41]。

一般认为，γ-蜡烷可由低等生物的某些化学成分演化而来，其前身物是四膜虫醇，广泛分布于原生动物[42]、光合硫细菌[43]及其它生物体[40]中，而高等陆生生物不大可能为 γ-蜡烷提供物源[44]。

研究区黑色岩系赋存的有机质 γ-蜡烷指数介于 0.10~0.17 之间，平均值为 0.13，γ-蜡烷有一定的丰度，表明有机质沉积时水体盐度较高，有机质母源可能为菌藻类等低等浮游生物。

3.4 甾类化合物

研究区所有样品中都含有丰富的甾类化合物，即使在遭受生物降解的样品中，甾烷的分布也未受影响。m/z 217 质量色谱图上检测出的甾类化合物的主要成分是规则甾烷(C_{27}~C_{29})和重排甾烷(C_{27}~

表 3 在样品质量色谱图(m/z 217)上鉴定的甾烷化合物

Table 3 The sterane of the mass chromatogram of samples (m/z 217)

峰号	分子量	分子式	化合物名称
A	288	$C_{21}H_{36}$	孕甾烷
B	302	$C_{22}H_{38}$	升孕甾烷
1	372	$C_{27}H_{48}$	13β(H)，17α(H)-重排胆甾烷 20S
2	372	$C_{27}H_{48}$	13β(H)，17α(H)-重排胆甾烷 20R
3	372	$C_{27}H_{48}$	13α(H)，17β(H)-重排胆甾烷 20S
4	372	$C_{27}H_{48}$	13α(H)，17β(H)-重排胆甾烷 20R
5	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-13β(H)，17α(H)-重排胆甾烷 20S
6	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-13β(H)，17α(H)-重排胆甾烷 20R
7	372	$C_{27}H_{48}$	5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20S
8	372	$C_{27}H_{48}$	5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20R
9	372	$C_{27}H_{48}$	5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20S
10	372	$C_{27}H_{48}$	5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20R
11	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-13β(H)，17α(H)-重排胆甾烷 20R
12	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-13α(H)，17β(H)-重排胆甾烷 20S
13	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20S
14	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20R
15	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20S
16	386	$C_{28}H_{50}$	24-甲基-5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20R
17	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20S
18	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20R
19	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-5α(H)，14β(H)，17β(H)-胆甾烷 20S
20	400	$C_{29}H_{52}$	24-乙基-5α(H)，14α(H)，17α(H)-胆甾烷 20R

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

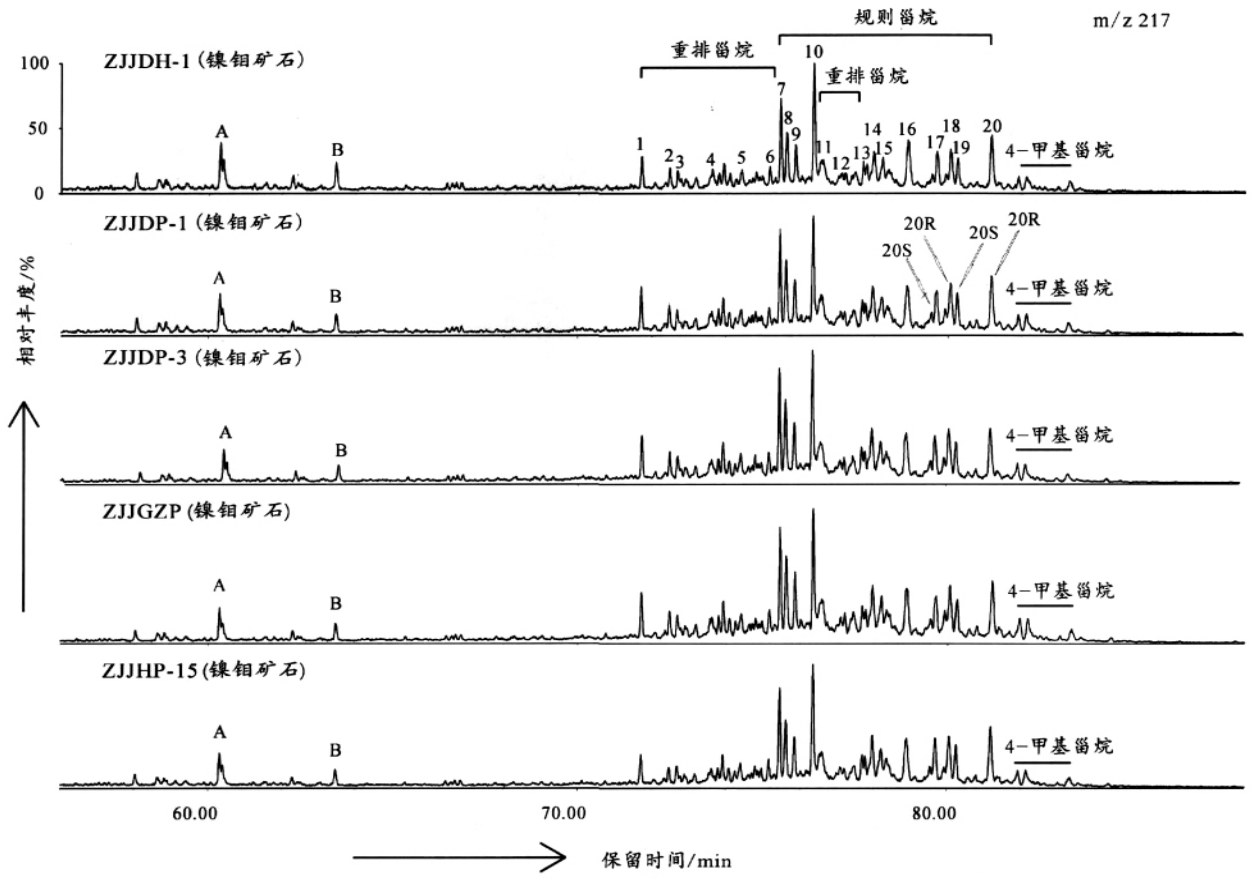


图 3　样品甾类化合物质量色谱图(m/z 217)

Fig. 3　The mass chromatogram of samples (m/z 217)

C_{29}),其次为孕甾烷(C_{21})、升孕甾烷(C_{22})和 4-甲基甾烷。质量色谱图见图 3,各峰化合物鉴定见表 3,甾烷系列化合物参数见表 4。

甾族化合物的大量出现一般与海相沉积有关,甾类含量稀少是陆源物质大量输入的标志[42],研究区所有样品中都含有丰富的甾类化合物,说明有机质海相输入的可能性较大。

规则甾烷是用来判断母质输入的重要指标,一般认为 C_{27} 甾烷主要是海相水生生物来源,包括藻类和一些浮游动植物,而 C_{29} 甾烷主要是高等植物来源[21],且不同藻类含有不同特征的甾醇,其中硅藻、褐藻和绿藻以富含 C_{29} 甾醇为特点[29]。孟凡巍等[45]认为,在早古生代和前寒武纪海相石油和源岩中,C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷>1,代表浅海输入;C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷<1,代表河口或者远岸深水输入;而 C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷≈1,代表半深水输入(在局部地区底栖褐藻富集的层位则 C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷<1,因为褐藻中 C_{29} 甾醇丰富)。研究区测试样品 5α-C_{27}/5α-C_{29} 的平均比值为 1.46,比值都大于 1,说明有机质母质为代表浅海输入的低等水生生物来源。

表 4　样品甾烷系列化合物参数

Table 4　The parameters of sterane of samples

样品号	5α-C_{27}/5α-C_{29}	5α-C_{28}/5α-C_{29}	4-甲基甾烷/规则甾烷
ZJJDH-1	1.47	0.98	0.09
ZJJDP-1	1.41	0.99	0.11
ZJJDP-3	1.48	1.02	0.09
ZJJGZP	1.56	1.04	0.12
ZJJHP-15	1.37	0.94	0.09
平均值	1.46	0.99	0.10

样品测试 5α-C_{27}/5α-C_{29} 比值为 1.37~1.56,平均值为 1.46;5α-C_{28}/5α-C_{29} 比值为 0.98~1.04,平均值为 0.99;规则甾烷呈不对称 V 字形分布,表现为

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$C_{27}>C_{29}>C_{28}$ 的分布特征，代表了低等水生生物，特别是藻类对有机质母质的影响[46]。

所有样品中均检测出 4-甲基甾烷，虽然丰度低，但普遍存在。傅家谟等[47]认为 4-甲基甾烷起源于甲藻，其先质可能是甲藻类所含的甲藻菌醇，Boreham 等[48]也认为 4-甲基甾烷的来源与藻类有关，但也存在于细菌之中[49]。因此笔者认为，样品中存在一定丰度的 4-甲基甾烷表示有机质的形成可能是藻类和细菌的双重贡献。

4 结 论

张家界天门山地区早寒武世牛蹄塘组黑色岩系镍钼矿层富含正构烷烃、类异戊二烯烃、萜类化合物和甾类化合物。①正构烷烃 OEP 接近 1.0，无明显奇偶优势；$(nC_{21}+nC_{22})/(nC_{28}+nC_{29})$ 比值为 0.7~10.4，平均为 6.16，显示轻烃组分占绝对优势；样品富含姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)，比值平均为 0.26，具有植烷优势。②萜烷相对丰度三环萜烷>五环三萜烷>四环萜烷；三环萜烷中 C_{21}、C_{23}、C_{24} 呈倒 V 字形分布；C_{24} 四环萜与相邻的 C_{26} 三环萜的比值为 0.50；Ts/(Tm+ Ts)比值在 0.40~0.43 之间，平均为 0.42；γ-蜡烷指数介于 0.10~0.17 之间，平均值为 0.13；③规则甾烷呈不对称 V 字形分布，表现为 $C_{27}>C_{29}>C_{28}$ 的分布特征；C_{27} 规则甾烷/C_{29} 规则甾烷平均比值为 1.46(>1)；检测出一定丰度的 4-甲基甾烷。上述情况指示张家界地区早寒武世黑色岩系形成于菌藻类(蓝绿藻、甲藻等)和低等浮游生物大量繁殖的浅海还原环境。

致谢：本文样品分析测试是在中国地质大学(武汉)地质工程与矿产资源国家重点实验室完成的。谢树成教授对数据和资料的解释提出了参考意见。中国地质大学(武汉)杨欢博士、陈林博士和成都理工大学张岩硕士在样品分析测试过程中给予帮助。在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

[1]范德廉,杨秀珍,王连芳,等. 某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点[J] . 地球化学.1973 ,3:143-163.

[2]雷加锦,李任伟,曹杰. 上扬子区早寒武世黑色页岩磷结核特征及生化淀磷机制[J]. 地质科学, 2000 ,35 (3):277-287.

[3]吴朝东,杨承运,陈其英. 湘西黑色岩系地球化学特征和成因意义[J]. 岩石矿物学杂志,1999 ,18 (1):26-39.

[4]吴朝东,陈其英,雷家锦. 湘西震旦寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件[J] . 岩石学报, 1999 , 15(3) :454-462.

[5]陈南生,杨秀珍,刘德汉,等. 我国南方下寒武统黑色岩系及其中的层状矿床[J]. 矿床地质,1982,(2): 39-51.

[6]Li R W, Lu J L, Zhang S K, et al. Organic carbon isotopes of the Sinian and Early Cambrian black shales on Yangtze platform, China [J]. Science in China (Ser. D), 1999, 42(6): 595-603.

[7]杨瑞东,赵元龙,郭庆军. 贵州早寒武世早期黑色页岩中藻类及其古环境意义[J].古生物学报,1999,38(增刊):145-156.

[8]Mao Jingwen,Lehmann B ,Du Andao,et al. Re-Os Dating of Polymetallic Ni-Mo-PGE-Au Mineralization in Lower Cambrian Black Shales of South China and its Geologic Significance[J]. Economic Geology, 2002,97:1051-1061.

[9]Li S G, Xiao X Y, Shen J F, et al. Rheniumosmium isotope constraints on the age and source of the platinum mineralization in the Lower Cambrian black rock series of Hunan-Guizhou provinces, China[J]. Science in China(Ser. D), 2003, 46(9): 919-927.

[10]袁弘,肖加飞,何熙琦,等. 黔北牛蹄塘组的地球化学特征及形成环境[J]. 贵州地质, 2007,24(1):55-59.

[11]陈兰. 湘黔地区早寒武世黑色岩系沉积学及地球化学研究[D]. 中国科学院研究生院(地球化学研究所)博士学位论文, 2006.

[12]蒲心纯,周浩达,王熙林,等. 中国南方寒武纪岩相古地理与成矿作用[M]. 北京:地质出版社, 1993：1-174.

[13]王尚彦,陶平,戴传固,等. 贵州东部金矿[M]. 北京:地质出版社, 2006.

[14]刘国忠,申旭晖. 张家界地区寒武系底部钼、镍多元素富集层含矿系特征及成矿条件浅析[J]. 国土资源导刊, 2007,(4):48-49.

[15]Brassell S C, Eglinton G, Maxwell J R, et al. Natural background of alkanes in the aquatic environment[C]//Hutzinger O, et al. Aquatic Pollutanta: Transformation and Biological Effects. Oxford: Pergamon Press, 1978：69-86.

[16]刘文均,卢家烂. 湘西下寒武统有机地化特征——MVT 铅锌矿床有机成矿作用研究(III)[J]. 沉积学报, 2000,18(2): 290-296.

[17]Clark R C, Blumer M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment[J]. Liminology and Oceanography, 1967,12(12): 79-87.

[18]Han J, Calvin M. Hydrocabon distribution of alage and bacteria and microbiological activity in sediments[J]. Nat. Acad. Sci. Proc., 1969, 64:436-443.

[19]窦启龙,陈践发,薛燕芬,等. 实验室条件下微生物降解原油的地球化学特征研究[J]. 沉积学报,2005,9(3):542-547.

[20]杨剑,易发成. 贵州天鹅山下寒武统黑色岩系化学地层初步研究[J]. 地层学杂志, 2005, 29 (4):398-404.

[21]温汉捷,裘愉卓,姚林波,等. 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究[J]. 地球化学,2000,29(1):28-35.

[22]胡明安,罗学长,高广立. 有机质成熟异常及生物标志化合物的矿床学意义[M]. 武汉:中国地质大学出版社,1998.

[23]Volkman J K ,Maxwell J R.Acyclic isoprenoids as biological markers [C]//Biological Markers in the Sedimentary Record. New York:Elsevier,1986:1-42.

[24]Peters K E, Moldowan J M. Effects of source, thermal maturity and

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17:47−61.

[25]Fu jiamo, Sheng Guoying, Xu Jiayou, et al. Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non−marine sediments[J]. Org. Geochem. , 1990,16:769−779.

[26]Chappe B , Michaelis W , Albrecht P. Molecular fossils of archaebacteria as selective degradation products of kerogen[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 1980, 12: 265−274.

[27]Hozler G, Oro J, Tornabene T G. Gas chromatographic−mass spect rometric analysis of lipids from met hanogenic and thermoacidophilic bacteria[J]. Journal of Chromatog., 1979, 186:795−809.

[28]Aquinoneto F R , Trendel J M ,Restle A , et al . Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums (in advances in organic geochemistry ,1981)[M]. Proceedings of the International Meeting on Organic Geochemistry, 1983,10:659−667.

[29]**林丽. 拉尔玛金矿矿源层——太阳顶群硅质岩的有机地球化学研究**[J]. **矿物岩石地球化学通报**,1996 ,15 (2) :101−105.

[30]Azevndo D A,Aquinoneto F R,Simoneit B R T, et al . Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmania tasmanite[J]. Org. Geochem.,1992,18:9−16.

[31]**陈义才,沈忠民. 石油与天然气有机地球化学**[M].**成都:成都理工大学出版社**,2006.

[32]**王铁冠,钟宁宁,侯读杰,等. 低熟油气形成机理与分布**[M]. **北京:石油工业出版社**,1995.

[33]Smith A B, Littlewood D T. Paleontological data and molecular phylogenetic analysis[J]. Paleobiology, 1994, 20(3):259−273.

[34]**叶连俊. 生物有机质成矿作用和成矿背景**[M]. **北京:海洋出版社**, 1998:43−48.

[35]**王启军,陈建渝. 油气地球化学**[M]. **武汉: 中国地质大学出版社**, 1988.

[36]Ourisson G, Albrecht P , Rohmer M. The hopanoids :palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products[J]. Pure and Applied Chemistry,1979,51:709−729.

[37]Moldowan J M, Albrecht P, Philip R P. Biomarkers in Sediments and Petroleum[C]. Prentice−Hall, Englewood Cliffs, New Tersey, 1991:268−280.

[38]**孔庆云,周辉,李铁,等. 生物标志化合物指标的探讨**[J]. **大庆石油学院学报**,1987,3(1):20−25.

[39]**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.

[40]Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments[M]. Prentice Hall Inc., 1993:1−347.

[41]Shi J Y, Xiang M G. Source and evolution of pentacyclotriterpane [J]. Acta Sedimentologica Sinia, 1991,9(sup):26−33(in Chinese with English abstract).

[42]Ourisson G, Rohmer M, Poralla K. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates[J]. Annual Review of Microbiology, 1987, 41:301−333.

[43]Kleemann G, Poralla K, Englert G, et al. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodopseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpene form a prokaryote[J]. J. Gen. Microbiol., 1990, 136: 2551−2553.

[44]**李任伟,李哲,王志珍,等. 分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用**[J]. **沉积学报**,1988, 6(4):108−118.

[45]**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.

[46]**付修根,王剑,汪正江,等. 藏北羌塘盆地晚侏罗世海相油页岩生物标志物特征、沉积环境分析及意义**[J]. **地球化学**,2007,36(5):486−496.

[47]**傅家谟,徐芬芳,陈德玉,等. 茂名油页岩中生物输入的生物标志化合物**[J]. **地球化学**,1985,(2): 99−114.

[48]Boreham C J,Summons R E, Roksandic Z,et al. Chemical, molecular and isotopic differentiation of organic facies in the Teritary lacustrine Duaringa oil shale deposit, Queensland, Australia [J].Org. Geochem.,1994,21(6/7):685−712.

[49]Philp R P, Fan P, Lewis C A, et al. Geochemical characteristics of oils from the Chaidamu, Shanganning and Jianghan basins, China[J]. Southeast Asian Earth Sci., 1991, 5(1/4):351−358.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net