

川南滇北交界处杏仁状玄武岩中的沥青微形貌特征与成因研究

张良钜, 曾南石, 阮青锋, 曾伟来, 李东升, 黎 琪

(桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 对产于川南和滇北交界处杏仁状玄武岩中的沥青进行了微形貌特征研究。沥青呈皮壳状、圈层状、杏仁状、致密块状产于杏仁状玄武岩的晶洞、气孔或裂隙中。沥青的螺旋生长花纹表明沥青是由热液相或气相转变为固相的, 沥青中的气孔构造是沥青中的天然气(主要为甲烷)从沥青的气孔逸出的佐证, 也表明沥青是成矿热液中的原油受热($>300^{\circ}\text{C}$)发生热裂解的产物。沥青的元素组成、H/C 比值、反射率以及微区 X 射线衍射、水晶晶体中的包裹体均一化温度等测试结果表明, 川南普格石油热演化与变质程度比滇北昭通石油要高。沥青的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -25‰ ~ -31‰ 之间变化, 表明沥青具生物成因, 有机质来自下二叠统的碳酸盐岩。川南普格玄武岩有利于气藏的形成, 滇北昭通玄武岩则有利于油藏的形成。

关键词: 沥青; 螺旋生长花纹与气孔构造; 碳同位素; 杏仁状玄武岩; 成因; 川南与滇北交界处

中图分类号: P588.14⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)04-0523-06

The genesis and micro-morphologic characteristics of bitumen in amygdaloidal basalt in southern Sichuan-northern Yunnan border area

ZHANG Liang-ju, ZENG Nan-shi, RUAN Qing-feng, ZENG Wei-lai, LI Dong-sheng and LI Qi

(College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Bitumen in the crustose, circular layer, amygdaloid and dense massive forms occur in vugs, vesicles and fractures of amygdaloidal basalt. The spiral growth patterns of bitumen show that bitumen has experienced transformation from hydrothermal fluid or gas into solid. Vesicle structure in bitumen evidences that natural gas (the main composition being methane) escaped from it, and that bitumen was produced through the thermal cracking of original oil ($>300^{\circ}\text{C}$) from the ore-forming hydrothermal solution. The element composition, H/C ratio, reflectivity and micro-XRD of bitumen as well as homogeneous temperature of fluid inclusions in rock quartz crystal show that the degree of thermal evolution and metamorphism of petroleum in Puge area of southern Sichuan was higher than that in Zhaotong area of northern Yunnan. The variation of carbon isotope $\delta^{13}\text{C}$ content from -25‰ to -31‰ suggests that bitumen was of biogenic origin, and the organic matter came from lower Permian carbonate rock. Basalt of Puge area in southern Sichuan is favorable for the formation of gas reservoirs, and that of Zhaotong area in northern Yunnan is conducive to oil deposition.

Key words: bitumen; spiral growth patterns and vesicular structure; carbon isotope; amygdaloidal basalt; genesis; southern Sichuan-northern Yunnan border area

收稿日期: 2013-03-27; 修订日期: 2013-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41172054, 40572026)

作者简介: 张良钜(1949-), 男, 教授, 研究方向: 矿物形貌-成因矿物学, E-mail: zljpgig@yahoo.com.cn

在四川西昌普格及云南昭通码口峨眉山杏仁状玄武岩中均产出极具观赏价值的、与绿帘石或葡萄石共生的自然铜、铜球粒和沥青。沥青与自然铜或铜球粒在地质产出上有极为密切的成因关系,在杏仁状玄武岩中沥青与自然铜或铜球粒往往相伴产出。前人对滇黔交界处及滇东北鲁甸县的玄武岩铜矿有过研究报告(毛景文等 2003;李厚民等,2004a,2004b),成果包括沥青的成分与性质、铜矿化(床)与沥青的关系、沥青的来源与成因等,但对沥青的地质产出特征及沥青的显微结构与生长机制等则几乎没有涉及,难以明确沥青的变质程度与成矿热液的温度关系以及沥青在成矿过程中的作用。作者试图通过对沥青的微形貌、热液中有机的裂解温度、H/C 比值、反射率以及微区 X 射线衍射、水晶晶体中的流体包裹体均一化温度、沥青中的碳同位素组成等测试研究,探讨沥青的形貌特征、生长机制以及川南与滇北两地热液中有机的(石油)的热裂解温度。该研究对于揭示沥青的成因、川南滇北两地沥青的变质程度及油气藏的找矿具有理论和实际意义。

1 杏仁状玄武岩的地质特征简况

四川普格及云南永善铜矿(化)均产出于上二叠统玄武岩组($P_2\beta$)中,其下伏地层为下二叠统(P_1)碳酸盐岩,两者之间呈假整合接触。根据岩石的结构构造,玄武岩可分为致密状、斑状、气孔状及杏仁状玄武岩。根据资料(张正伟等,2004),玄武岩组($P_2\beta$)厚度在 1 000 m 以上,有 4 个喷发旋回,每个旋回从底部到顶部,其岩石的结构构造从致密状→斑状→气孔状或杏仁状呈韵律变化,铜矿化发育在顶部的杏仁状玄武岩中。下二叠统(P_1)碳酸盐岩主要为红藻亮晶灰岩、有孔虫灰岩与泥晶灰岩、介屑泥晶灰岩和骨屑泥晶灰岩,泥灰岩和泥质灰岩的有机碳含量平均为 0.93%,沥青 A 平均含量 120×10^{-6} ,是川南大型工业气藏的重要来源(傅家谟等,1983)。

川南普格杏仁状玄武岩中发育大量的气孔,气孔的杏仁体主要为绿泥石与铁绿纤石,其次为玉髓或玛瑙杏仁体。杏仁体多呈椭球状、饼状,其长轴呈现出一定的方向性。

滇北昭通永善码口乡杏仁状玄武岩中的气孔大而密,致使玄武岩成筛孔状,气孔常被拉成弧形或弯月形,气孔中的杏仁体主要为自形晶绿帘石与水晶,

其次在气孔壁产出玉髓或铁绿纤石。

2 沥青的产状

在川南、滇北的杏仁状玄武岩中,凡有沥青产出之处,必定有自然铜或铜球粒产出(图 1a、1d),并且沥青的产状不同,铜矿化的产出形式也不同。因此,沥青是寻找玄武岩铜矿(化)的重要标志。川南普格杏仁状玄武岩中的沥青产状有以下几种:① 产出于玄武岩的气孔中(图 1b),气孔大小不一,但气孔的组成是相同的,即气孔壁为梳状水晶晶体或致密状石英,其内则为黑色光亮沥青团块,在沥青中产出有不同形态自然铜;② 产出于杏仁状玄武岩的破碎带或断裂带中及其附近,规模较大,沥青中产出有自然铜及蓝色铜矿物(图 1c);③ 呈团块状或浸染状产出于绿泥石杏仁体中;④ 呈脉状产出在杏仁状玄武岩的裂隙中;⑤ 与片状黑铜矿共同产出于铜球粒的黑色圈带中。根据产状初步判断沥青的形成时间是在晶洞中水晶与葡萄石之后、自然铜结晶之前,大致与铜球粒黑色圈带中的黑铜矿几乎同时形成。

滇北昭通永善码口乡杏仁状玄武岩气孔中产出铜球粒、片状自然铜和黄褐色沥青,沥青呈皮壳状覆盖在杏仁体内绿帘石晶体的晶面上,形成绿帘石的包壳,绿帘石与沥青有明显的界线(图 1d),在杏仁体中铜球粒的黑色圈带中也产出暗灰色沥青(图 1a、1d)。两种产状的沥青都形成于绿帘石结晶之后、自然铜结晶之前,大致与铜球粒中的黑铜矿同时形成。

川南及滇北杏仁状玄武岩中的沥青地质产出特征表明,两地沥青的产状基本相似,即沥青的形成是在水晶、绿帘石或水晶、葡萄石形成之后,在自然铜形成之前,大致与黑铜矿同时形成或稍早于黑铜矿形成。

3 沥青的显微结构及 X 射线衍射特征

沥青的显微结构能反映有机质受热史或演化阶段。由于川南与滇北玄武岩后期的火山热液温度存在差异,由有机质(石油)受热裂解产生的沥青的物理性质和显微结构有明显的不同。

3.1 普格沥青

产出于川南普格杏仁状玄武岩中的沥青为具光亮黑色的镜面反光致密块体,断口呈贝壳状,脆性极

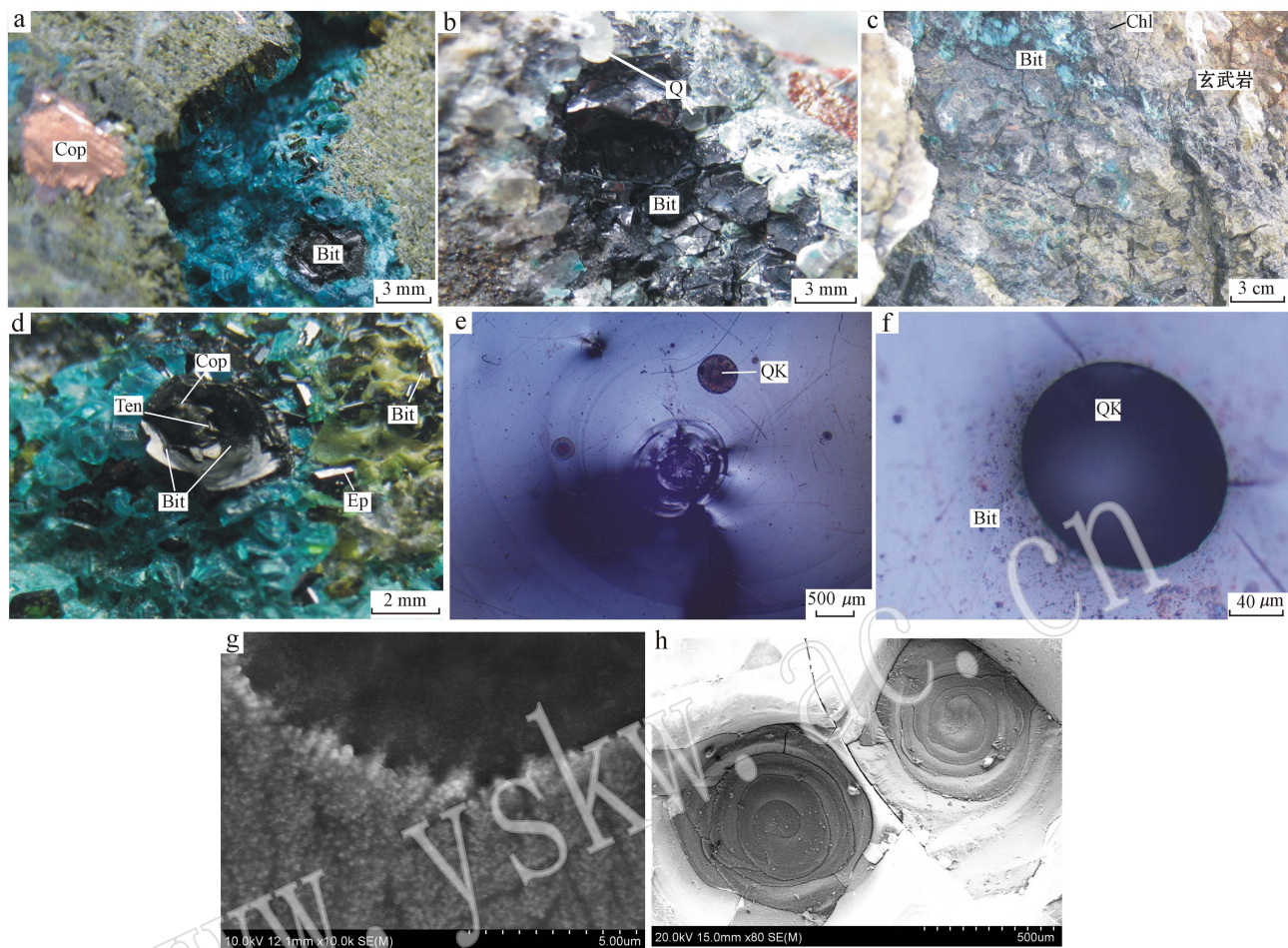


图1 沥青显微照片

Fig. 1 Microphotographs of bitumen

a—沥青球粒(Bit)与自然铜(Cop); b—杏仁体中的沥青与水晶(Q); c—破碎带中的沥青及玄武岩中的绿泥石杏仁体(Chl); d—含沥青的铜球粒,从球粒中心往外分别为自然铜、黑铜矿(Ten)、沥青,偶见绿帘石(Ep)晶体; e—沥青中的柱状螺旋纹及气孔(QK); f—沥青中的气孔;

g—沥青的显微结构(SEM); h—沥青中的螺旋纹(SEM)

a—pelletoidal particles of bitumen (Bit) and copper (Cop); b—bitumen and rock crystal (Q) in amygdaloid; c—bitumen in fracture zone and chloite (Chl) amygdaloid in basalt; d—bitumen-bearing copper pelletoidal particles, the materials from the center of pelletoidal particles outwards are respectively copper, tenorite (Ten), bitumen, and occasional epidote crystal; e—vesicle (QK) and prismatic spiral growth patterns in bitumen; f—vesicle structure in bitumen; g—microtexture of bitumen (SEM); h—spiral growth patterns in bitumen (SEM)

强,稍微受力会产生大量的碎块剥落。沥青块体中发育大量的放射纹、弧形纹及圆形、椭圆形气孔,气孔内壁极为光滑(图1e、1f),在沥青块体的断面上常见半圆弧形气孔壁。内壁光滑的气孔是天然气(主要为甲烷 CH_4)从沥青中逸出的佐证。作者曾对川南多地峨眉山玄武岩晶洞中的水晶晶体内的流体包裹体成分进行过拉曼光谱研究,结果显示水晶晶体内流体包裹体的成分中含有甲烷(CH_4)气体(张良钜等,2008,2009,2010),表明水晶晶体捕获了由沥青逸出或石油受热裂解生成的甲烷气体,大量气

孔的形成也说明石油或原油受热的温度达到气态的较高温度,致使气孔壁有大量残存的熔蚀斑块。沥青块体中除气孔构造外,还发育有螺旋生长花纹及类似玫瑰花瓣状螺旋柱状生长花纹,其螺旋纹越近边缘其密度越大,螺间距越小(图1e)。沥青的螺旋生长花纹表明沥青是由热液相或气相转变成固相的,是热液中的有机质受热裂解生成的产物。扫描电镜(SEM)研究表明沥青是由300~500 nm的微粒组成,具典型的微粒镶嵌结构(图1g),能谱分析(EDS)结果表明沥青中除主要成分为碳外几乎不含

其它杂质成分。微区 X 射线衍射峰在 $2\theta = 24.97^\circ$ 时 (002) 衍射峰狭窄且对称性较好, $d_{002} = 3.56 \text{ \AA}$, $2\theta = 42.79^\circ$ 出现 (100) 与 (101) 的复合的对称峰, $d_{100} = 2.11 \text{ \AA}$ (图 2a)。

3.2 昭通沥青

产于滇北昭通杏仁状玄武岩中的沥青呈暗灰色、黄褐色, 沥青表面粗糙而光泽弱, 光亮度差。沥青面上同样发育有极规则螺旋生长花纹, 但螺间距较宽且较稳定 (图 1h)。电子探针 (EPMA) 的背散射

电子及扫描电镜 (SEM) 的能谱分析 (EDS) 研究表明沥青是由菱形状花纹组成, 其中含有较多的星点状亮点杂质, EPMA 及 EDS 测试表明杂质是铜 (Cu)、砷 (As)、钛 (Ti) 的化合物, 其准确的物相有待进一步确定。黄褐色沥青的 SEM 镜下研究表明在沥青中分布有极密的星点状、浸染状的亮点, 其成分主要为 Cu、As, 微区 X 射线的衍射峰宽糊且对称性差, 类似非晶质玻璃的衍射峰, $2\theta = 25.71^\circ$ 时, $d_{002} = 3.46 \text{ \AA}$; $2\theta = 42.48^\circ$ 时, $d_{100} = 2.11 \text{ \AA}$ (图 2b)。

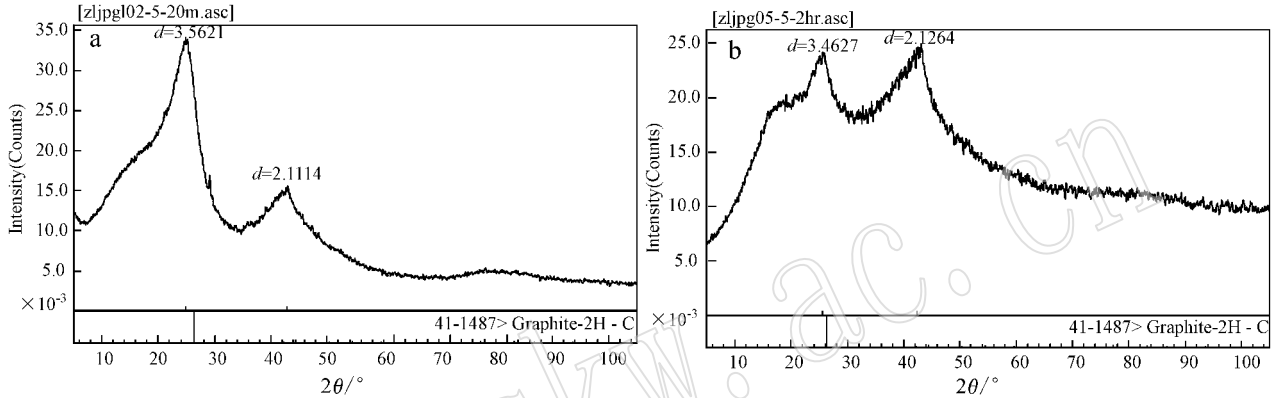


图 2 川南沥青 (a) 和滇北 (b) 的微区 X 射线衍射图

Fig. 2 Micro-XRD of bitumen in southern Sichuan (a) and northern Yunnan (b)

4 沥青的性质

4.1 沥青的物理性质

4.1.1 普格沥青

产于川南普格杏仁状玄武岩中的沥青为亮黑色的镜面反光的致密块体, 用 Lica DM2500P 偏光显微镜对沥青的反射率进行测试, 根据 SiC 标样 R: 20% 实测样品 (白光), 误差 0.3%, 结果见表 1。根

表 1 川南普格沥青的反射率

Table 1 Reflectance of bitumen in southern Sichuan

沥青现状	测点 1 (R ₁)	测点 1 (R ₂)	测点 1 (R ₃)	测点 1 (R ₄)	平均 (R)
抛光沥青	4.54	4.61	4.46	4.71	4.58
未抛光沥青	3.89	3.89	3.81	3.98	3.89

据前人研究报道, 随着沥青的热变质程度增加, 沥青的反射率增大 (刘德汉等, 1982), 因此, 可根据沥青反射率的大小推测有机质的成熟度。川南普格杏仁状玄武岩中的沥青反射率 (R) 平均值达 4.58, 属较

高级变质, 推测有机质受热的温度可达 300℃ 以上, 这与沥青共生的石英晶体的流体包裹体测温 (均一法) 数据 (表 2) 基本一致, 表明含有有机质的成矿热液达到高温-气化阶段。

表 2 与川南普格沥青共生的石英晶体中两相流体包裹体的测温数据及盐度

Table 2 Measured temperature data and salinities by two phase fluid inclusion in quartz coexisted with Puge bitumen

编号	包裹体类型	完全均一温度 (t _h /℃)	盐度 ω (NaCl) %
ds-1	L+V	289.3	7.73
ds-2	L+V	296.3	7.31
ds-3	L+V	269.8	7.17

4.1.2 昭通沥青

滇北昭通杏仁状玄武岩中的沥青为黄褐色、暗灰色, 沥青表面粗糙且光亮度极差, 含有较多铜 (Cu)、砷 (As)、钛 (Ti) 等杂质成分。黄褐色沥青既无螺旋生长纹也无气孔构造, 暗灰色沥青虽有螺旋生长纹, 但无气孔构造 (图 1h)。微区 X 射线衍射峰宽糊且对称性差, 类似非晶质玻璃的衍射峰 (图 2b), 表

明有机质(石油)受热温度远低于川南普格杏仁状玄武岩中的沥青受热温度,至多属中低级变质,有机质的受热裂解温度应低于 200℃。

4.2 沥青的有机元素的组成

用 PE2400 元素分析仪 梅特勒 1:10 万 XP6(日本岛津)对产地的沥青进行了 C、H、S、N 等元素分析(表 3)。由于分析仪的条件限制,未进行氧(O)元素分析,但 EDS 分析表明沥青中都含一定量的氧。

表 3 沥青中的 C、H、S、N 元素含量

$w_B/\%$

Table 3 C, H, S and N content of bitumen

产地	样品号	C	H	S	N	H/C(原子比)	备注
昭通码口	hwh	29.14	2.36	0.16	0.57	0.97	黄褐色沥青
昭通文山	hwy	76.42	3.71	0.58	0.28	0.58	黑色沥青
普格六水	lsy	56.78	3.39	0.69	0.37	0.72	黑色沥青
普格吉乐	jly	84.31	4.97	1.09	0.34	0.71	亮黑色沥青
普格吉乐	jly	86.31	5.09	1.24	0.41	0.71	亮黑色沥青

4.3 沥青中的碳同位素组成

为确定矿区沥青的成因或来源,在桂林岩溶地质资源环境监督检测中心使用 MAT253EM 质谱仪对两地沥青进行了碳同位素分析,测试结果见表 4。数据显示两地沥青的碳同位素值在 -25.65% ~ -31.45% 之间变化,与前人研究的碳同位素数据(毛景文等,2003;李厚民等,2004)基本一致,表明两地的沥青是生物成因。沥青是石油(原油)受热裂解的产物,因生物物质强烈亏损 ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 一般为 -20% ~ -30% , 平均 $-26\% \pm 7\%$ (毛景文等,2003)。据资料(傅家谟等,1983),川南上二叠统玄武岩的下伏地层下二叠统碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 -25.6% ~ -30.1% , 该碳酸盐岩富含生物化石,为红藻亮晶灰岩(傅家谟等,1983),是重要的生油岩。川南至今之所以未找到原油,可能是由于石油

表 4 沥青的碳同位素组成

Table 4 Carbon isotopic composition of bitumen

产地	产状	样品号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ /‰	备注
昭通码口	皮壳状	hwh	-28.26	黄褐色沥青
昭通文山	破碎带	hwy	-31.45	黑色沥青
普格吉乐	气孔或晶洞	jly	-30.34	亮黑色沥青
普格六水	破碎带	lsh	-30.10	亮黑色沥青
昭通码口	球粒圈层	hwq	-25.65	暗灰色沥青

川南普格沥青 $\text{H/C} \approx 0.70$, 碳含量 56% ~ 86%, 而滇北昭通黑武沥青 $\text{H/C} \approx 1.0$, 碳含量约 30%。根据前人(刘德汉等,1982;傅家谟等,1983)对沥青中的 H/C 比值及碳含量与有机质热裂解温度的关系的研究结果,综合前述的反射率(R)及微区 X 射线衍射峰的对称性(图 2a、2b)特征,推断随有机质受热温度升高,有机质裂解出的沥青越多,沥青中的碳含量越高,相应 H/C 比值越低,相反, H/C 比值越大。

受热演化程度较高,原油的大部分受热降解为天然气与固体沥青。

5 几点认识

(1) 沥青的螺旋生长花纹表明沥青是由热液相或气相转变为固相的,沥青的圆形、椭圆形气孔构造是天然气(主要为甲烷)从气孔逸出的佐证。

(2) 根据沥青的显微结构、元素组成、H/C 原子比值、反射率、微区 X 射线衍射峰的对称性及沥青中的其它杂质成分与含量和石英晶体中的包裹体均一化测温等测试研究表明,川南普格杏仁状玄武岩中的沥青受热演化程度高,属中变质向高变质的过渡阶段,成矿热液应属高温-气化阶段,热液中的石油的热降解温度应大于 300℃,滇北昭通码口杏仁状玄武岩中的沥青受热演化程度较低,属低变质阶段,成矿热液应属低温热液,热液中的石油热降解温度应低于 200℃。

(3) 川南普格玄武岩是有望成气藏的区域,滇北昭通玄武岩是有望成油藏的区域。

(4) 川南普格和滇北昭通玄武岩中沥青的碳同位素组成表明,杏仁状玄武岩中的沥青是生物成因,是原油(石油)受热演化裂解的产物,有机质来自下二叠统碳酸盐岩的生油层。

References

- Fu Jiameo, Wang Benshan, Shi Jiyang, *et al.* 1983. Evolution of organic matter and origin of sedimentary ore deposits—(1) origin and evaluation of crude oil and gas [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1(3): 51–57 (in Chinese with English abstract).
- Li Houmin, Mao Jingwen, Zhang Changqing, *et al.* 2004a. Isotope geochemistry of Emeishan Basalt copper deposits in the Northeastern Yunnan and Western Guizhou [J]. *Mineral Deposits*, 23(2): 232–240 (in Chinese with English abstract).
- Li Houmin, Mao Jingwen, Zhang Changqing, *et al.* 2004b. The composition, texture and origin of organic matter in basalt-type copper deposits in the Northeastern Yunnan-Western Guizhou area [J]. *Acta Geologica Sinica*, (4): 519–526 (in Chinese with English abstract).
- Liu Dehan, Zhou Zhongyi, Jia Rongfen, *et al.* 1982. The extent of asphalt alteration in oil-generating carbonate rocks and thermal alteration experiments on asphalt [J]. *Geochimica*, (3): 237–243 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Wang Zhiliang, Li Houmin, *et al.* 2003. Carbon and oxygen isotope components in the Permian Basalt-hosted copper deposit in Ludian Area, Yunnan: implication for the mineralization process [J]. *Geological Review*, 49(6): 610–616 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangju, Rao Can, Zhang Changlong, *et al.* 2008. The shape texture feature and genesis of pelletoidal and tubular iron oxides inclusion in Rock crystals [J]. *Geological Review*, 54(6): 731–737 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangju, Rao Can, Zhang Changlong, *et al.* 2009. The morphological textural feature and genesis of pelletoidal pumpellyite (Fe^{2+}) [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(1): 45–50 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangju, Rao Can, Zhang Changlong. 2010. The structure and genesis of epidote grains [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 174–178 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhengwei, Cheng Zhandong, Zhu Bingquan, *et al.* 2004. The relationship between the horizon of the Emeishan Basalt formation and copper mineralization [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 25(5): 503–508 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 傅家谟, 汪本善, 史继扬, 等. 1983. 有机质演化与沉积矿床成因 (I)——油气成因与评价 [J]. *沉积学报*, 1(3): 51–57.
- 李厚民, 毛景文, 张长青, 等. 2004a. 滇黔交界地区玄武岩铜矿同位素地球化学特征 [J]. *矿床地质*, 23(2): 232–240.
- 李厚民, 毛景文, 张长青, 等. 2004b. 滇黔交界地区玄武岩铜矿有机质的组成、结构及成因 [J]. *地质学报*, (4): 519–526.
- 刘德汉, 周中毅, 贾蓉芬, 等. 1982. 碳酸岩生油岩中沥青变质程度和沥青热变质实验 [J]. *地球化学*, (3): 237–243.
- 毛景文, 王志良, 李厚民, 等. 2003. 云南鲁甸地区二叠纪玄武岩中铜矿床的碳同位素对成矿过程的指示 [J]. *地质论评*, 49(6): 610–615.
- 张良钊, 饶灿, 张昌龙, 等. 2008. 水晶晶体中的球粒状与管状铁氧化物形貌结构特征与成因 [J]. *地质论评*, 54(6): 731–737.
- 张良钊, 饶灿, 张昌龙, 等. 2009. 球粒状铁绿帘石(?)的形貌结构特征与成因 [J]. *岩石矿物学杂志*, 28(1): 45–50.
- 张良钊, 饶灿, 张昌龙, 等. 2010. 球粒状绿帘石的结构特征与成因 [J]. *矿物学报*, 30(2): 174–178.
- 张正伟, 程占东, 朱炳泉, 等. 2004. 峨眉山玄武岩组铜矿化与层位关系研究 [J]. *地球学报*, 25(5): 503–508.