

窑街煤田碳酸盐与突出气体的同位素 组成特征^①

李兆兴 陶明信 徐永昌 陈发源^②

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室)

提要 为探讨窑街煤矿突出 CO₂ 气的成因与来源,对煤田中方解石、菱铁矿和水中溶解 HCO₃⁻ 及沉淀碳酸盐的碳、氧同位素组成进行测试研究,并对“5.24”突出点涌出气的 ¹³C_{CO₂} 值和 ³He/⁴He 值进行了测定。结果表明,煤田中 CO₂ 气的碳同位素组成发生了复杂的分馏效应而和各种可能母质的碳同位素组成难以进行简单的对比;突出点气体的 ³He/⁴He 值表明其为典型的壳源气;煤田中烧变岩可能为突出气的气源。

关键词 CO₂ 突出 碳同位素 氧同位素 氮同位素 窑街煤田

第一作者简介 李兆兴 男 32岁 硕士 地球化学

前 言

1977年2月3日在我国甘肃窑街煤矿皮带斜井三采区发生了 CO₂ 突出,20分钟涌出高含 CO₂ 气 4920m³,突出点距地表 305m。1978年5月24日在前一突出点东侧掘进放炮时,发生了我国规模最大的 CO₂ 与煤岩突出。CO₂ 气浪逆风流喷出距离达 1700m,波及 13450m 巷道;24小时内突出 CO₂ 浓度高达 96%的气体 240,000m³,突出煤岩 1030.32吨。突出点距地表 284m。

经分析,“5.24”突出气体的组分浓度(%)为:CO₂ 95.40;CH₄ 0.138;CO 0.0065;N₂ 1.99;H₂ 0.005;O₂ 1.24;Ar 0.33;He 0.0041。在突出发生后的一段时期内,对突出点涌出的气体曾 12次取样测试,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值(PDB)介于-0.55—4.64‰之间,平均为-3.34‰。前人认为该 $\delta^{13}\text{C}$ 值与某些火山、温泉气体中的 CO₂ 气的碳同位素组成特征相似,从而认定窑街煤田突出的 CO₂ 气体为无机来源。但对具体来源又有不同认识。一种意见认为 CO₂ 气是由超基性岩热解前寒武纪大理岩所产生的;窑街矿务局则认为 CO₂ 气与火山、热液温泉有关而来自深部或上地幔,即突出 CO₂ 气不是煤层中所固有的,而是外来气体的渗入^③。

笔者对“5.24”突出点涌出的气体进行了采样测试,3个气样的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值(PDB)分别为

① 气体地球化学国家重点实验室基金、国家自然科学基金(青年)资助项目。

② 窑街矿务局。

③ 窑街矿务局,1982,窑街煤田二氧化碳来源和赋存的初步意见。

-4.24‰、-4.81‰和-4.01‰, 和前述平均值很接近. 表明该区涌出的 CO_2 气的碳同位素组成基本稳定, 但随着时间的推移, 略有偏轻的趋势.

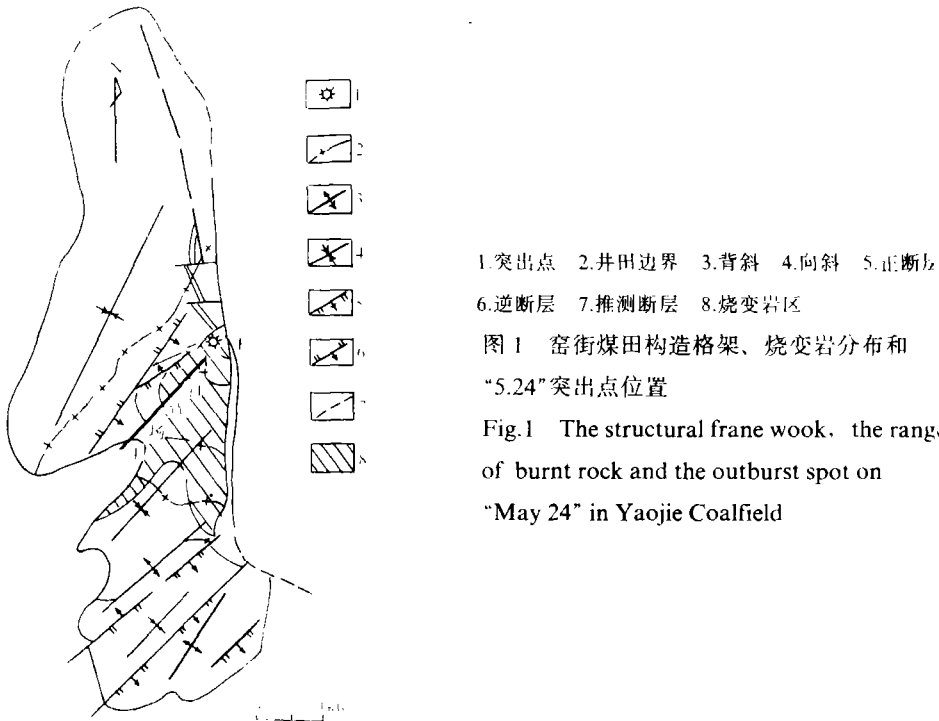
CO_2 气的来源是 CO_2 突出研究工作中的关键性问题. 本文对窑街煤田中与 CO_2 气相关的气、液和固态物质的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值及 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值进行了测定, 并结合实际地质条件讨论、确定其碳、氧同位素组成特征及其分馏效应. 这是该区此类工作中第一次系统的基础同位素资料的积累和理论探讨.

一、煤田地质概况

窑街煤田位于甘肃省兰州市红古区境内, 是在中祁连山隆起基础上形成的侏罗纪含煤盆地. 矿区南北长 6km, 东西宽约 2km.

矿区由碎屑岩类粉砂质泥岩组成的下侏罗统直接不整合于震旦纪变质岩系之上; 中侏罗统窑街组为含煤建造, 其间夹 4 层油页岩和多层菱铁矿层或结核; 上侏罗统为一套碎屑岩、泥岩及粘土沉积. 侏罗系大部为第四纪黄土所覆盖.

含煤盆地主要受古断裂控制, 其东侧为 F_{19} 大断裂. 地层与煤层均东部厚而向西减薄. 侏罗系组成一系列北东向的褶皱, CO_2 突出点位于羊场背斜的倾伏端近 F_{19} 断裂带处. 沿 F_{19} 断裂带及矿区南侧出露的各种岩浆岩均形成于古生代.



1.突出点 2.井田边界 3.背斜 4.向斜 5.正断层
6.逆断层 7.推测断层 8.烧变岩区

图1 窑街煤田构造格架、烧变岩分布和“5.24”突出点位置

Fig.1 The structural frame wook, the range of burnt rock and the outburst spot on “May 24” in Yaojie Coalfield

矿区煤系和油页岩曾发生大规模自燃, 使煤系地层烧变为一种砖瓷状及炉渣状的特殊岩石, 称为烧变岩. 其裂隙和气孔极发育, 具有良好的透水和蓄水性. 烧变岩区长 3km, 最大

宽度 1200m, 面积约 1.6km², 最大厚度 260m, 突出点位于烧变岩区北部边缘 (图 1)。

二、方解石、菱铁矿的同位素组成特征

窑街煤系中方解石脉和菱铁矿均很发育。为探讨有关矿区 CO₂ 气的具体来源问题, 在矿区不同部位和不同层位中采集了方解石脉和菱铁矿样品, 研究其碳、氧同位素组成特征。

对 9 个不同层位和不同部位的方解石样品的测试结果 (表 1) 表明, 该煤系中方解石脉的碳同位素组成变化较大, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (PDB 标准, 下同) 介于 -15.88—+5.94‰ 之间。根据样品的产出层位和 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 可将其大致分为 3 类: ① 煤层底部和下侏罗统中的方解石脉主要沿层理分布, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -15.88—10.06‰; ② 呈网格状细脉穿插于煤层或煤层夹石中的方解石脉, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -3.19—3.11‰; ③ 煤层顶部及上覆油页岩中穿插的较粗方解石脉, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 3.23—5.94‰。显然在层位分布上, 方解石脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值自下而上具有由轻变重的特征。

菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较窄, 为 -1.96—+2.66‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值 (PDB) 为 -11.97—-8.55‰。相比之下, 方解石脉的 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化较宽, 而且较轻, 为 -11.55—20.4‰ (表 1)。菱铁矿呈夹层或结核产出, 故为煤系同沉积的产物, 而方解石脉主要是次生充填物, 特别是呈网格中穿插于煤系中的方解石脉。

表 1 窑街煤层及油页岩中碳酸盐矿物的同位素组成

Table 1 The isotopic compositions of carbonate minerals in coal measures and oil shale in Yaojie

样品序号	样品编号	采样地点	样品种类	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ ‰	备 注
1	YG-10A	獐儿沟高家窑	方解石	+3.33	-12.35	煤层顶部夹石中
				+3.23	-11.96	
				+3.24	-15.86	
2	YG-11	獐儿沟煤矿	方解石	-3.18	-15.86	煤层夹石中
3	YG-05	獐儿沟小窑开采井	菱铁矿	-1.96	-8.55	J _{2y} 油页岩中
4	YG-108	獐儿沟高家窑	菱铁矿	-2.22	-11.73	煤层顶部油页岩中
5	YG-21	寺湾沟	方解石	-10.13	-8.07	煤层下覆砂岩中(J _{1t})
6	YG-23	寺湾沟	方解石	+4.36	-11.55	煤层上覆油页岩中
7	YG-24	寺湾沟	菱铁矿	-1.92	-8.82	
8	试-1	红沟口	方解石	-3.11	-17.70	煤层夹石中呈网格状
9	YG-31	一号井四采区	方解石	-10.9	-20.4	煤层底板岩层中方解石脉
				-10.61	-16.27	
10	YG-32	一号井四采区	方解石	-10.07	-16.6	煤层上覆油页岩中
11	YG-33	一号井四采区	方解石	-15.88	-12.17	
12	YG-35	露天矿	菱铁矿	+2.66	-11.97	
13	YG-36	露天矿	方解石	+5.94	-13.90	
				+5.91	-13.63	

Gould K.W.和 Smith J.W. (1979) 曾研究过澳大利亚二叠纪煤层中的菱铁矿和方解石脉的同位素组成. 其菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (PDB) 平均为 $4 \pm 3\%$, 与窑街菱铁矿的碳同位素相比, 一般偏重. 其方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (PDB) 为 $15 \pm 10\%$, 也比窑街方解石脉的碳同位素组成偏重, 被认为是烟煤成熟作用晚期的产物(徐永昌等, 1990). J.N.Weber 等人 (1964) 曾研究过页岩中菱铁矿结核的碳同位素组成, 并将其划分为 3 类. 窑街煤系中菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与他们划分的微咸水组 ($\delta^{13}\text{C}$ 值(PDB)为 $-1.35 \sim +3.91$) 相当(徐永昌等, 1986).

三、烧变岩水中 HCO_3^- 及沉淀碳酸盐的同位素组成

窑街烧变岩具有良好的储集性能. 据水文地质研究, 烧变岩中最初蓄水达 699.8 万 m^3 , 将其中一部分已排放出来^①.

CO_2 在水中溶解度大, 溶于水后主要以 HCO_3^- 存在. 测定出水中 HCO_3^- 的碳同位素组成, 可根据 $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-$ 的同位素平衡分馏系数计算出溶于水的 CO_2 的原始碳同位素组成, 据此可从一个方面探讨 CO_2 气的来源.

1. 水中 HCO_3^- 同位素组成特征

在发生突出的 1650 北大巷 (约相当于羊场背斜轴部) 采集了储于烧变岩中的水样, 采样点距其北东方向的“5.24”突出点约 500m (图 1). 结果如表 2 所示, 样品 1 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 2.16% , $\delta^{18}\text{O}$ 值平均为 -12.34% ; 样品 2 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 2.49% , $\delta^{18}\text{O}$ 值平均为 -14.46% . ^{18}O 值相对偏差较大, 可能与制样过程中水中氧同位素交换有关 (表 2).

表 2 窑街烧变岩水中溶解 HCO_3^- 和沉淀碳酸盐同位素组成

Table 2 The isotopic compositions of dissolving HCO_3^- and sedimental carbonate in burnt rock water in Yaojie Coalfield

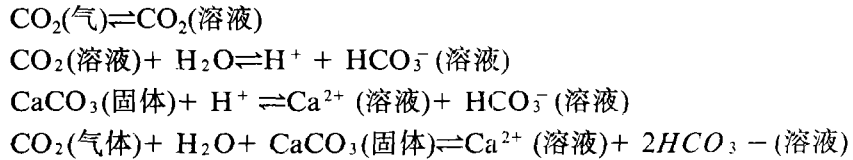
样品序号	采样地点	样品类型	同位素分析种类	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (%)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (%)	备注
1	1650 北大巷	水样	HCO_3^-	+2.16	-12.34	测定三次, 取其 平均值
2	1650 北大巷	水样	HCO_3^-	+2.49	-14.38	
3	1650 北大巷	沉淀碳酸岩	$\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$	+4.63	-10.84	
4	1650 北大巷	沉淀碳酸岩	$\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$	+3.82	-11.67	
5	1650 北大巷	水样	HCO_3^-	-7.31	-9.3	煤层灌浆水

水中全部溶解的 HCO_3^- 包括 H_2CO_3^* 、 CO_2 (水溶)、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 MgHCO_3^- 等. CO_2 在水溶液中存在着下述平衡: $\text{CO}_2(\text{气}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

经计算, 25°C 时, 在 $\text{pH} > 10.3$ 的碳酸溶液中, 以 CO_3^{2-} 为主; $\text{pH} < 6.4$ 时, 以 H_2CO_3 为主; pH 为 $6.4\text{—}10.3$ 时, 以 HCO_3^- 为主. 经测定, 烧变岩水的 pH 值为 $7\text{—}8$; 故该水溶

^①蒋绍周, 1979, 窑街煤田烧变岩地下水特征.

液中以 HCO_3^- 为主, 所测出的转化为 SrCO_3 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以代表水中 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值. 下列方程表示碳酸盐平衡:



Eruich 等人 (1970) 报道了这一体系的碳同位素分馏系数 α (20°C 条件下):

碳酸钙-重碳酸盐体系: 1.00185 ± 0.00023

重碳酸盐- CO_2 气体体系: 1.00838 ± 0.00012

碳酸钙- CO_2 气体体系: 1.01017 ± 0.00018

由分馏方程:

$$\alpha_{A-B} = \delta_A + 1000 / \delta_B + 1000^{[3]}$$

并由 HCO_3^- - CO_2 气体分馏系数可得:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + 1000}{\alpha_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2}} - 1000 \quad (1)$$

已知烧变岩水温为 $18-20^\circ\text{C}$, 将其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 值 2.325 (取平均值) 代入 (1) 式得到溶于烧变岩水的原始 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 即 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6.0\%$

2. 烧变岩水中沉淀碳酸盐的同位素组成

在烧变岩水流经的 1650 北大巷巷道底部, 甚至在巷道壁上存在白色碳酸盐析出物, 特别是在靠近“5.24”突出点一侧, 巷道地面有大量冰状固体碳酸盐物质, 在相距 100 余米的两个点上, 经采样测定, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 4.63‰ 和 3.82‰, 比烧变岩水中溶解 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (平均为 2.325‰) 略偏重; 其 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -11.67‰ 和 -10.84‰, 亦比烧变岩水中溶解 HCO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重 (表 2)。

由分馏方程可推算出该沉淀碳酸盐的母质——溶于烧变岩水的原始 CO_2 气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -5.9‰

此值与由水中溶解 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值所推算出的溶于烧变岩水的原始 CO_2 气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-6.0‰) 基本一致, 这也印证了推算结果的可靠性. 尽管突出区附近烧变岩水中 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均为 2.325‰, 但溶于水的 CO_2 的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值应约为 -6‰.

此外还应考虑到 CO_2 溶于水可呈游离状态和溶解态, 即存在着 $\text{CO}_2(\text{气})-\text{CO}_2(\text{溶})$ 之间的平衡, 而 CO_2 从溶解状态变为游离状态, 要产生同位素分馏. Mook (1986) 总结出自然界溶解 CO_2 与游离 CO_2 气体之间的同位素分馏关系为: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{溶})} - \text{CO}_2(\text{气}) = -373/T + 0.19$, T 为温度 ($^\circ\text{C}$). 若以烧变岩水温为 20°C 计算, 分离出的气态 CO_2 比溶解态 CO_2 (其 $\delta^{13}\text{C}$ 的计算值为 -6‰) 轻 -1.01‰, 即该烧变岩水中从溶解态变为游离态的 CO_2 气 $\delta^{13}\text{C}$ 值应约为 -7‰.

为了便于对比, 此次还采集了 1650 北大巷中部的煤层灌浆水, 经测定, 其 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.31‰. 此值与烧变岩水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 值具有显著的差别. 由平衡分馏系数算出, 溶于灌浆水的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -15.56‰. 灌浆水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HCO}_3^-}$ 值为 -9.3‰, 与烧变岩水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HCO}_3^-}$ 值 (-12.34—14.46‰) 也有一定差别 (表 2)。

四、突出区气体的氦同位素组成特征

氦同位素 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) 值是判识气体来源的一项非常重要的地球化学指标。经对 1650 巷道突出点涌出气两次所采集的 3 个样品测试, 其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值分别为 1.01×10^{-8} 、 2.59×10^{-8} 和 3.8×10^{-8} , 相应的 R_c/R_a 值分别为 0.072、0.185 和 0.027, 均低于大气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 1.40×10^{-6} 。从采样到测试条件分析, 前 2 个采样容器为锡铂袋, 从采样到样品测试的间隔时间分别为 37 天和 51 天; 后一个样品容器为高压双阀钢瓶, 间隔时间为 4 天。显然前 2 个容器的氦易渗漏, 而且样品保存时间较长; 后一样品从容器到保存时间均有利于保持样品精度而不受污染。因此, 后一样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值, 即 3.8×10^{-8} 可代表突出区气体的氦同位素组成特征。而前两个样品或由于氦丢失(样品氦浓度为 41ppm 而易于同仅约 5ppm 氦浓度的大气扩散)或由于受大气污染(大气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 1.4×10^{-6} 而高于本区气样的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值)都可使样品的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值变大。

从上述测试结果和样品采集与保存条件分析, 突出区气体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值应为 10^{-8} 量级, 而这一量级为典型的壳源值而与幔源气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值有着显著的差别(幔源值一般为 10^{-5}) (魏菊英等, 1988)。因此, 窑街突出气体为壳源气体, 可排除前人关于该气体来自地幔的认识。

结论及其意义讨论

1. 窑街“5.24”突出点涌出的 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -4.01 — -4.81% 。该点涌出的 CO_2 气的碳同位素组成基本稳定(突出初期所测的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 平均值为 -3.34%), 随时间推移, 略有偏轻的趋势。

2. 方解石脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较大, 介于 -15.88 — -5.94% 之间, 而且在产出层位上具有自上而下由轻变重的趋势。

3. 菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化于 -1.96 — $+2.66\%$ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 -8.55 — -11.97% 。如与 J.N. Weber 等人 (1964) 的研究结果相比, 则窑街菱铁矿相当于微咸水环境的产物。

4. 烧变岩水中 HCO_3^- 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 2.325% , 计算出溶于烧变岩水的 CO_2 气的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -6% , 而从溶解态变为游离态的 CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -7% 。

5. 从烧变岩水中沉淀出的碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 3.89 — 4.63% , 计算出沉淀碳酸盐的母质——溶于烧变岩水的 CO_2 气的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -5.9% 。

6. 以上两方面的计算结果相互印证了其可靠性, 其溶于烧变岩水的 CO_2 气的原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -6% 。

7. 以上各测试结果及计算结果均表明, CO_2 气的碳同位素组成在其溶于水、脱气和固体沉淀乃至气体运移过程中均发生了不同程度的分馏作用。

8. “5.24”突出点涌出气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 10^{-8} 量级, 为典型的壳源气特征值, 排除了来自地幔的可能性。

· R_a 以兰州市大气的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 1.40×10^{-6} 为标准。

从以上研究成果并结合该区区域地质条件分析, 寻找突出气体的气源应着眼于煤田自身内部. 该煤田煤系大面积自燃很可能就是突出气体的气源. 据笔者初步计算, 烧变岩的总体积约有 27281 万 m^3 , 根据其中煤、油页岩、碳质泥岩、菱铁矿等物质固定碳的损失量, 折算在适当的条件下, 可生成 300—400 亿 m^3 的 CO_2 气, 而目前在突出区聚集的 CO_2 量约为 1.2 亿 m^3 , 仅约占理论计算值的 $1/300$. 徐永昌等 (1986) 通过对褐煤 ($R^0=0.39\%$) 的热模拟实验, 表明在 250°C — 600°C 温度区间, CO_2 气始终为主要成分. 唐修义等 (1987) 也曾对褐煤 ($R^0=0.47\%$) 进行过热模拟实验, 表明在 250°C 温度区间以内所产生气体的 CO_2 组分浓度在 90% 以上 (J. N. Weber et al, 1964).

由于突出点突出和涌出气体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值为 -0.55 — 4.81% , 溶于烧变岩水的 CO_2 原始 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -6% , 而突出区及其相邻煤系中 CO_2 气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化更大, 与窑街煤和油页岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (前者为 -22.02% , 后者为 -21.94%) 均有显著差别而不可进行简单对比, 故有关 CO_2 气来源于烧变岩的问题还需通过进一步的深入工作, 尤其是通过综合指标, 综合判别才能最终加以确认.

碳、氧同位素样品由文启斌高级工程师在 MAT-251 质谱仪上测试完成; 氮同位素样品由孙明良工程师在 VG-5400 质谱仪上测试完成. 窑街矿务局罗玉淳工程师等对本文工作给予有力支持, 在此一并表示深切的谢意.

收稿日期: 1991 年 4 月 1 日

参 考 文 献

- (1) 徐永昌, 沈平, 陶明信, 孙明良, 1990, 科学通报, 12期, 932—935页.
- (2) 徐永昌, 沈平, 申岐祥, 徐胜, 1986, 研究年报, 86—105页, 甘肃科学技术出版社.
- (3) 唐修义, 杨宜春, 刘冬梅, 沈平, 申岐祥, 1987, 研究年报, 242—252页. 甘肃科学技术出版社.
- (4) 魏菊英, 王关玉, 1988, 同位素地球化学, 97—111页. 地质出版社.
- (5) Gould K. W. and Smith J. W., 1979, the genesis and isotopic composition of carbonates associated with some Permian Australian Coals. Chem. Geol. 24, p.137—150
- (6) Weber J.N., Williams F.G. and Keith, M.L., 1964, Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Penn-sylvanian age. J. Sediment. Petrol., 34, p.814—818.

Isotope Compositions of Carbonate and Outburst Gas in Youjie Coalfield

Li Zhaoxing Tao Mingxin Xu Yongchang

(National Key Laboratory of Gasgeochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
China Academy of Sciences)

Chen Fayuan

(Coal Mine Bureau of Yaojie)

Abstract

The extraordinary outburst of CO₂ gas, coal and rocks happened on May 24, 1978 in Yaojie Coalfield. The isotope compositions of the outburst gas and the carbonates relating to CO₂ gas.

The results are as follows: The $\delta^{13}\text{C}$ values of the CO₂ gas are -0.55 — -4.81% ; and that of calcite samples are -15.88 — $+5.94\%$ which are tending to be heavier with the decrease of depth. The $\delta^{18}\text{O}$ values (PDB, the same below) of the calcite distributed from -8.07 to -20.4% ; The values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dolomite are -1.96 — $+2.66\%$ and -8.55 — -11.97% respectively; The average $\delta^{13}\text{C}$ value of HCO₃⁻ in the burnt rock water is 2.325% , and based on it, the calculated $\delta^{13}\text{C}$ value of the primary CO₂ dissolved in the water is about -6% , but that of free CO₂ released the solution is about -7% ; The $\delta^{13}\text{C}$ carbonate precipitated from the burnt rock water are 3.89 — 4.63% , heavier than those of the HCO₃⁻ dissolved in water.

The above results show that there are isotope fractionation of carbon in the processes of the dissolving and degassing of CO₂ gas and the precipitating of the carbonate. As the variation of the $\delta^{13}\text{C}$ values of the CO₂ in the coal measures of the field is broad (The lightest is -43.44%), it is difficult to simply of CO₂ gas with the carbonates in their isotopic compositions.

The ³He/⁴He value of the gas in the outburst spot is $(3.8 \pm 0.5) \times 10^8$, showing that the outburst gas is a typical crust source gas. So it is necessary to strengthen the studying in geology and geochemistry of the coalfield itself for searching into the concrete source of the outburst gas.