

文章编号:1000-0550(2000)03-0449-04

特殊碳同位素组成白云岩的发现及其意义

张晓宝¹ 王志勇² 徐永昌¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(吐哈石油勘探开发研究院 新疆哈密 839009)

摘要 据现有文献报导,除前寒武系和第三系外,地史时期中白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 $-5\text{‰} \sim +5\text{‰}$ 的范围。但是,作者在研究准噶尔盆地上二叠统芦草沟组白云岩碳同位素时获得了一批高度富集 ^{13}C 的资料,其中白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 分布于 $7.3\text{‰} \sim 17.9\text{‰}$,平均 11.7‰ (7);白云石 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 $7.9\text{‰} \sim 16.1\text{‰}$,平均 11.6‰ (5)。根据区域地质、岩石学和矿物学资料,结合现代沉积剖面、细菌作用模拟实验 CO_2 和古代沉积剖面碳酸盐矿物碳同位素特征,分析了白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征。作者认为白云岩中如此高的 ^{13}C 富集除了全球二叠纪生物埋藏速率较快和研究区古盐度较高外,更主要的因素应与厌氧条件下发酵带内细菌作用引起有机物质碳同位素分馏,形成贫 ^{13}C 的 CH_4 和富 ^{13}C 的 CO_2 有关。这一过程进行得愈充分,沉积介质中 CO_2 富集的 ^{13}C 的浓度越高,形成的白云岩碳同位素组成越重。同时,只有这一作用持续存在才能形成大量富 ^{13}C 的与黑色页岩互层的白云岩。这一现象从一个侧面说明在芦草沟组沉积时有一个持续时间较长的细菌活动时期,从而,生成了数量可观的以甲烷为主的生物气。由于生物气形成时代较老,易于扩散逸失,它们难于单独成藏保存至今,但作为天然气复合成藏来源之一,则应予关注。

关键词 白云岩 ^{13}C 异常富集 细菌作用 生物气 上二叠统 准噶尔盆地

第一作者简介 张晓宝 男 1958年出生 博士 副研究员 沉积学及地球化学

中图分类号 P597+.2 P588.24⁺5 文献标识码 A

白云岩碳同位素研究在白云岩成因、古气候和古环境演化等方面得到了广泛的应用。国内外学者已在上述研究领域积累了丰富的白云岩碳同位素资料。据现有文献记载^[1],除前寒武系和第三系外,大多数白云岩样品 $\delta^{13}\text{C}$ 分布于 $-5\text{‰} \sim +5\text{‰}$ 之间。然而,作者在研究准噶尔盆地南缘东部上二叠统芦草沟组白云岩碳同位素时,发现了一批 ^{13}C 异常富集的数据。本文报道了这批数据,并探讨了白云岩 ^{13}C 富集机理及其研究意义。

1 芦草沟组概况

研究剖面位于准噶尔盆地南缘东部乌鲁木齐市红雁池水库附近,大地构造位置属博格达山前凹陷。该剖面芦草沟组厚约1 000 m,下部岩性为黑色页岩、碳质页岩和油页岩夹白云岩,上部为黑色页岩与白云岩互层。白云岩单层厚度约0.2~0.5 m,黑色页岩单层厚度约5~10 m。白云岩主要具有微晶、粉晶和细晶结构。空间上白云岩分布于黑色页岩分布范围内。芦草沟组沉积环境属半深湖相至深湖相。

2 样品与实验

共分析了7个白云岩和5个白云石样品的碳同位

素值。

白云岩 CO_2 样品制备采用磷酸分解法,即将白云岩样品粉碎至150目,在 90°C 恒温条件下,与100%的磷酸反应30分钟,并收集 CO_2 气体。

白云石 CO_2 样品制备采用Degens(1964)的方法^[2],即在 25°C 恒温条件下,使白云岩与100%磷酸反应,在4~27小时间隔内收集的气体代表白云石与磷酸反应生成的 CO_2 气体。

碳同位素值在气体地球化学国家重点开放实验室Mat-252同位素质谱仪上测定,采用PDB标定,分析精度优于 $\pm 0.01\text{‰}$ 。需要说明的是,由于样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值高度异常,故分析值曾多次重复检测,结果重复性良好。

3 结果讨论

表1列出了白云岩和白云石碳同位素分析数据。由表1可知,白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 分布于 $7.3\text{‰} \sim 17.9\text{‰}$,平均 11.7‰ (7);白云石 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 $7.9\text{‰} \sim 16.1\text{‰}$,平均 11.6‰ (5)。这些数据明显重于国内外除前寒武系和第三系外的白云岩碳同位素组成^[1]。研究认为,白云岩或白云石 ^{13}C 的富集因素一般可能与生物埋藏速率和古盐度有关,但笔者强调造成 ^{13}C 高度富集的关键

表 1 芦草沟组白云岩和白云石碳同位素数据

Table 1 Carbon isotopic data of the dolostones and dolomites in the Lucao Gou Formation

样品编号	层号	样品类型	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\%$	样品编号	层号	样品类型	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\%$
WD-4-1	4	粉晶白云岩	7.9	WD-24-26	50	微晶白云岩	17.7
WD-6-3	6	粉晶白云岩	7.3	WD-9-1	9	白云石	7.9
WD-9-1	9	细晶白云岩	7.9	WD-13-1	13	白云石	9.9
WD-13-1	13	粉晶白云岩	9.3	WD-21-3	21	白云石	8.6
WD-23-2	23	微晶白云岩	13.6	WD-23-1	23	白云石	16.1
WD-24-22	46	微晶白云岩	17.9	WD-24-2	25	白云石	15.5

因素则应与细菌作用有关。

3.1 生物埋藏速率和古盐度

自显生宙以来,生物埋藏速率是碳酸盐岩 ^{13}C 富集的重要机制之一。碳酸盐岩 ^{13}C 富集与生物埋藏速率呈正相关关系^[3]。二叠纪全球生物埋藏速率较高,因此,碳酸盐岩的碳同位素组成也较重。早二叠世晚期至晚二叠世早期是我国二叠纪碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重的主要时期^[4-6]。芦草沟组地质时代属晚二叠纪早期,岩性以富含有机质的黑色页岩为主,其中白云岩碳同位素偏重也应与该时期全球较高的生物埋藏速率有关。但是,我国二叠纪碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 一般小于5‰^[4-6],因此,生物埋藏速率不足以造成芦草沟组白云岩 ^{13}C 高度富集。

结合芦草沟组沉积环境、白云岩岩石学和矿物学特征,推测白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重还可能与湖水盐度较高有关,其理由是:(1)白云岩中白云石在电镜下呈他形粒状微晶($<0.03\text{ mm}$),有序度极低(<0.38), Mg/Ca 比(0.65)低于理想白云石($\text{Mg}/\text{Ca}=1$), Sr 含量较高($>700\times 10^{-6}$)^[7],体现了盐度较高条件下快速成核的特征^[8];(2)与白云岩互层的黑色页岩中普遍含代表盐度较高沉积环境的生物标记物 γ -蜡烷^①。但是,据现有资料,与高盐环境有关的古代白云岩或现代白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 一般 $<3\%$ 。芦草沟组未发现膏盐沉积,说明白云岩沉积时湖水的盐度仍然处于湖泊演化的“碳酸盐阶段”。白云岩中还可可见少量保存完好的介壳化石,表明白云岩沉积介质的盐度尚未超过这些生物的耐受性,因此,湖水盐度较高也不是造成芦草沟组白云岩 ^{13}C 高度富集的主要原因。

3.2 细菌作用

根据区域地层、岩石学和矿物学资料,结合现代沉积剖面^[9-12]、细菌作用模拟实验 CO_2 ^[13,14]和古代沉积剖面中碳酸盐矿物^[15-17]碳同位素分布特征,作者认为细菌作用是引起白云岩 ^{13}C 高度富集的主要机理。

3.2.1 细菌作用的主要论据

现代沉积剖面研究表明^[9],富含有机质沉积物孔隙水中的 CO_2 是特定生物作用和物理化学作用的产物,它们出现在特定的深度范围内,自上而下可分为需氧氧化带、硫酸盐还原带,发酵带和热成熟带。其中需氧氧化带、硫酸盐还原带和热成熟带 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,一般相应为0‰、-25‰和-15‰,唯独发酵带 CO_2 可出现 ^{13}C 高度富集的现象, $\delta^{13}\text{C}$ 可达+15‰^[9]。发酵带 CO_2 ^{13}C 高度富集的现象也得到了细菌作用模拟实验的证实^[13,14]。当发酵带中 CO_2 为碳酸盐矿物所利用,则这些矿物可能高度富集 ^{13}C 。许多古代富含有机质的黑色泥岩或页岩发酵带中碳酸盐矿物 ^{13}C 极度富集,最重可达14‰,进一步证实了上述认识^[15-17]。芦草沟组黑色页岩为准噶尔盆地重要的烃源岩,有机质类型为I至II型,有机碳含量很高,平均可达6%^①;富含球状黄铁矿^[7];说明黑色页岩沉积时,湖底沉积物有机质含量十分丰富,处于厌氧环境,具备发酵带发育的条件。芦草沟组白云岩特殊的碳同位素组成与现代沉积剖面发酵带和细菌作用模拟实验 CO_2 产物及古代沉积剖面发酵带碳酸盐矿物可能出现的 ^{13}C 高度富集的现象相一致,是该组沉积时曾经发育过发酵带的重要证据。

发酵带白云岩一般含铁^[18]。芦草沟组沉积岩中普遍含不等量的铁白云石,其中黑色页岩中铁白云石含量一般达6%~33%,泥云岩中可达55%^①。这些都是芦草沟组沉积时曾发生过细菌作用的论据。

3.2.2 碳同位素分馏过程

芦草沟组黑色页岩沉积时,湖水盐度较高,生物埋藏速率较快,湖底沉积物中有机质含量丰富,呈厌氧环境,因而有利于在沉积剖面上形成发酵带。发酵带内细菌作用于有机物质的主要产物是 CO_2 和 CH_4 ,其碳

① 中国科学院地球化学研究所,准噶尔盆地生油层有机质类型、古地温及油源研究(专题研究报告).1985.31~76

同位素分馏为动力学分馏过程^[19]。在动力学分馏过程中,同位素在不同物相间的分布是随时间和反应完成的程度不断的变动着^[19]。细菌作用模拟实验研究表明^[13,14],随着反应的进行,CO₂逐步富集¹³C,最重可达11.1‰。因此,只要芦苇沟组黑色页岩发酵带中的细菌作用过程进行的比较充分,作用时间比较长,就可形成¹³C高度富集的CO₂气体。这种CO₂气体与沉积物孔隙水或底水中的CO₂、HCO₃⁻或CO₃²⁻进行碳同位素交换,加之生物埋藏速率和古盐度的影响,最终导致孔隙水和底水中的CO₃²⁻高度富集¹³C。进入白云岩形成阶段后,富集¹³C的CO₃²⁻与Ca²⁺和Mg²⁺结合,形成了¹³C高度富集的白云岩。

3.3 研究意义

如前所述,发酵带内细菌作用在形成富¹³C的CO₂的同时,也产生CH₄,即“生物气”。芦苇沟组大量碳同位素极度偏重并且与黑色页岩互层白云岩的形成,说明当时细菌活动形成CH₄的作用进行的比较充分,作用时间比较长,因而,也形成了大量的生物气。芦苇沟组烃源岩的厚度约500m,分布面积1.28×10⁹m²,地层密度为2.3g/cm³,白云岩约占烃源岩的10%。假定δ¹³C_{CH₄} = -60‰,据任磊夫和关平等^[14]推导出的应用发酵带碳酸盐矿物δ¹³C值计算生气量的公式初步计算,生气量约为4.22×10¹⁰m³。由于“生物气”易于扩散逸失,并且形成时代较老,因此,它们难于单独成藏保存至今,但作为天然气复合成藏的来源之一,应予关注。

4 结论

(1) 除前寒武系和第三系以外,地史时期中白云岩δ¹³C一般小于5‰。准噶尔盆地二叠系芦苇沟组白云岩及白云石δ¹³C异常偏重,前者分布于7.3‰~17.9‰,平均值11.7‰(7);后者δ¹³C介于7.9‰~16.1‰,平均11.6‰(5)。根据区域地层、岩石学和矿物学资料,结合现代沉积剖面及细菌作用模拟实验CO₂和古代沉积剖面碳酸盐矿物δ¹³C分布特征,认为白云岩中¹³C异常富集除了与二叠纪生物埋藏速率和湖水盐度较高外,更主要的因素应与厌氧条件下发酵带中细菌作用造成有机物质碳同位素分馏形成贫¹³C的CH₄和富¹³C的CO₂有关。

(2) 有机物质中细菌作用在形成CO₂的同时,也形成了CH₄,即“生物气”。芦苇沟组白云岩与黑色页岩互层,并且¹³C异常富集,反映了细菌作用进行的比较充分,作用时间较长,从而,形成了数量可观的生物气,初步计算可达4.22×10¹⁰m³。尽管这种生物气

埋藏浅,又因时代老,扩散量大,因而,难于单独成藏,但作为多源复合天然气的一部分应给予重视。

参 考 文 献

- 1 Veizer J, Hoefs J. The nature of ¹⁸O/¹⁶O and ¹³C/¹²C secular trends in sedimentary carbonate rocks[J]. *Geochim Cosmochim Acta* 1976, 40: 387~1 395
- 2 Degens E T, Epstein S. Oxygen and Carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28(1): 23~44
- 3 Schoelle R A, Arthur M A. Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool[J]. *AAPG Bulletin*, 1980, 64(1): 67~87.
- 4 黄思静. 上扬子二叠系—三叠系海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 60~68
- 5 李玉成. 华南晚二叠世碳酸盐岩碳同位素旋回对海平面变化的响应[J]. *沉积学报*, 1998, 16(3): 52~65
- 6 陈锦石. 同位素地层学和地质事件[A]. 见: 于津生主编, 中国同位素地球化学研究[C]. 北京: 科学出版社, 1997. 49~63
- 7 张晓宝. 博格达山北麓中二叠统芦苇沟组黑色页岩中白云岩夹层的成因探讨[J]. *沉积学报*, 1993, 11(2): 133~139
- 8 黄思静. 碳酸盐实验研究方法[J]. *矿物岩石*, 1990, 10(2): 108~116.
- 9 Irwin H, Curtis C. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments[J]. *Nature*, 1977, 269: 209~213
- 10 Whiticar M J, Faber E, Schoell M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation— isotope evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 693~709
- 11 Nissenbaum A, Presley B J, Kaplan I R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, B. C., I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water[J]. *Geochimica. Cosmochim. Acta* 1972, 36: 1007~1027
- 12 Friedmann I, Hardcastle K. Interstitial water studies, leg. 15 - Isotopic composition of water. In: Initial Reports Deep Sea Drilling project, Vol. 20 (eds. Heezen B. C. Macgregor I. D.), Washington U. S. Govt. Printing Office. 1973, 901~903
- 13 Ganes L M, Hayes J M, Gunsalus R D. Methane producing bacteria: natural fractionations of the stable carbon isotopes[J]. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* 1978, 42: 129~1 297
- 14 William D R, Silverman S R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane[J]. *Science*, 1965, 130: 1658~1659.
- 15 刘传联. 东营凹陷沙河街组相碳酸盐岩碳氧同位素组分及其湖泊学意义[J]. *沉积学报*, 1998, 16(3), 103~114
- 16 任磊夫, 关平. 油气生成过程中微粒—质点矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 38~41
- 17 谭健, 康祺发. 内陆湖泊相碳酸盐δ¹³C严重正异常成因模式[J]. *石油大学学报*, 1997, 21(1): 15~17
- 18 Coleman M L, Curtis C D, Irwin H., Burial rate: a key to source and reservoir potential[J]. *World Oil*, 1979, 188. 83
- 19 郑淑惠, 郑斯成, 莫志超. 稳定同位素地球化学分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986. 21~39, 68~80

Finding of the Dolostones with Special Carbon Isotopic Composition and Its Significance

ZHANG Xiao-bao¹ WANG Zhi-yong² XU Yong-chang¹

1(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2(Tuha Institute of Petroleum Exploration and Development, Hami Xinjiang 839009)

Abstract

According to publications, the $\delta^{13}\text{C}$ value of the dolostones mainly ranges from -5‰ to $+5\text{‰}$ in a geological history except the Precambrian and Tertiary. However, we obtained some data of the dolostones which are more enriched in ^{13}C than $+5\text{‰}$ when we researched the dolostones in the Upper Permian Lucaogou Formation. The $\delta^{13}\text{C}$ value of the dolostones varies in the range from $+7.3\text{‰}$ to $+17.9\text{‰}$ with an average of $+11.7\text{‰}$ (7) and that of the dolomites from $+7.9\text{‰}$ to $+16.1\text{‰}$, averag $+11.6\text{‰}$ (5). Based on the data of regional geology, petrology, mineralogy of the Upper Lucaogou Formation, the carbon isotopic characteristics of CO_2 from modern sedimentary sections in oceans and lakes and the simulation of bacterial process and carbonate minerals in ancient sedimentary sections we analyzed the distribution characteristics of the dolostones and considered that except higher buried rate of the global Permian living things and higher salinity of the researched area the anomalously ^{13}C -enriched dolostones are mainly due to the formation of ^{13}C -depleted CH_4 and ^{13}C -enriched CO_2 caused by the carbon isotopic fractionation of organic matter during a bacterial process in a fermentation zone under an anaerobic condition. The more fully the process carried out, the more enriched in ^{13}C the CO_2 in the sedimentary medium was and the heavier the carbon isotope of the dolostones. Simultaneously only when this process continued could the ^{13}C -enriched dolostones interbedded with black shales be formed. This phenomenon indirectly indicates that there was a long continuous period of the bacterial process when the Upper Permian Lucaogou Formation sedimented so that considerable amounts of biogenic gas dominated by methane could be generated. Because the gas was formed earlier and was easy to diffuse, it was difficult for the gas to form gas pools and to be preserved till now, but as one of possible sources of natural gas attention should be paid to it.

Key words dolostones anormal ^{13}C enrichment bacterial process biogenic gas Upper Permian Jungar Basin