

# 海拉尔盆地乌尔逊凹陷片钠铝石的碳氧同位素组成及流体来源探讨<sup>\*</sup>

高玉巧<sup>1</sup> 刘立<sup>1</sup> 张福松<sup>2</sup> 张延洁<sup>3</sup>

GAO YuQiao<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, ZHANG FuSong<sup>2</sup> and ZHANG YanJie<sup>3</sup>

1. 吉林大学地球科学学院, 长春 130061

2. 中国科学院地质与地球物理所, 北京 100029

3. 吉林大学测试科学实验中心, 长春 130026

1. College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, China

2. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

3. Center for Testing and Scientific Experiment, Jilin University Changchun 130061, China

2005-06-28 收稿, 2006-11-20 改回.

**Gao YQ, Liu L, Zhang FS and Zhang YJ. 2007. C-O isotope composition of dawsonite and its implication on the fluid origin in Wuerxun sag, Hailaer basin, China. Acta Petrologica Sinica, 23(4):831-838**

**Abstract** Dawsonite,  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ , is widespread as a cement and replacement in sandstone from Nantun Formation and Damoguaihe Formation of the lower Cretaceous in Wuerxun sag, Hailaer basin. The origin of the carbon in dawsonite is studied by stable isotope composition. Dawsonite  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) values range from  $-5.253\text{‰}$  to  $-1.210\text{‰}$  and are remarkably consistent.  $\delta^{18}\text{O}$  (PDB) values range from  $-24.896\text{‰}$  to  $-20.960\text{‰}$ . These values indicate magmatic source for carbon in the dawsonite in the view of the fact that carbonate rock is not available in all exploratory well in Hailaer basin. It can be concluded that the coupling between magma activity, diagenesis of sandstone (including the form of dawsonite) and  $\text{CO}_2$  gas reservoir is fine either in composition or in space-time according to the calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $\text{CO}_2$  gas in isotope equilibrium with dawsonite and the coincidence of dawsonite-containing well and  $\text{CO}_2$  gas well, lying along deep fracture within or adjacent to granite during Stage of Yanshan. Consequently,  $\text{CO}_2$  gas forming dawsonite is derived from mantle related to magmatic process during Stage of Yanshan. And deep fracture is main channel transporting  $\text{CO}_2$  gas from the deep to shallow sandstone. A little biologic origin carbon owing to petroleum charging intervened when dawsonite formed.

**Key words** Dawsonite, C-O isotope, Fluid origin, Hailaer basin

**摘要** 作为胶结物或交代自生矿物,片钠铝石(分子式为  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ) 大量发育于海拉尔盆地乌尔逊凹陷下白垩统南屯组、大磨拐河组砂岩中。根据片钠铝石稳定同位素组成,探讨了片钠铝石中碳的来源。片钠铝石的  $\delta^{13}\text{C}$  分布连续,其范围为  $-5.253\text{‰} \sim -1.210\text{‰}$  (PDB),  $\delta^{18}\text{O}$  分布范围为  $-24.896\text{‰} \sim -20.960\text{‰}$  (PDB), 考虑到海拉尔盆地探井中未钻遇碳酸盐地层,片钠铝石属岩浆成因碳酸盐范畴。结合与片钠铝石平衡的  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值,含片钠铝石井和幔源  $\text{CO}_2$  气井分布相吻合且位于燕山期花岗岩或附近的深大断裂带上,认为海拉尔盆地乌尔逊凹陷岩浆活动-砂岩成岩(片钠铝石形成)-幔源  $\text{CO}_2$  气成藏不论在物质成分上还是在时空上均具备较好的耦合关系,形成片钠铝石所需的  $\text{CO}_2$  气为与燕山期岩浆作用有关的幔源  $\text{CO}_2$  气,深大断裂是深部  $\text{CO}_2$  气向上运移到浅部砂岩的主要通道,片钠铝石形成时因油气充注而介入少量生物成因碳。

**关键词** 片钠铝石; 碳氧同位素; 流体来源; 海拉尔盆地

中图法分类号 P597.2

\* 国家自然科学基金项目: 岩浆成因二氧化碳气藏中储集砂岩的热对流成岩作用(40372060) 资助。

第一作者简介: 高玉巧, 女, 1978 年生, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: gaoyuqiao1973@126.com

# 1 引言

片钠铝石 (Dawsonite) 是一种斜方晶系、含水的钠铝碳酸盐矿物, 其分子式为  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ 。在地质过程中, 片钠铝石的成因及分布形式有三种: 作为水热反应的产物分布于岩浆侵入体、火山岩及其围岩中 (Stevenson and Stevenson, 1965, 1978; Coveney and Kelly, 1971; Stankevich and Batalin, 1977); 作为胶结物或自生矿物发育于碎屑岩 (Smith and Milton, 1966; Nicholas and Ozimic, 1970; Goldbery and Loughnan, 1977; 杜温华, 1982; 徐衍彬等, 1994; 黄善炳, 1996)、火山碎屑岩 (Heritsch, 1975) 及煤层 (Loughnan and See, 1967; Loughnan and Goldbery, 1972; Goldbery, 1970; Baker *et al.*, 1995) 中; 作为风化作用的产物存在于土壤中 (Hay, 1963)。自 1986 年以来, 海拉尔盆地乌尔逊凹陷相继在铜 3、苏 101、苏 12、苏 16、铜 6、乌 20 等共 22 口井发现片钠铝石 (徐衍彬等, 1994; 隋少强等, 1996; 张吉光等, 2002)。作为胶结物或者碎屑长石、石英、石英次生加大边等的交代

物, 海拉尔盆地片钠铝石分布在下白垩统南屯组、大磨拐河组砂岩中, 井深范围为 1300 ~ 2200m (张长俊和龙永文, 1995)。目前, 人们对海拉尔盆地片钠铝石的分布、产状、矿物学特征、与油气及无机成因  $\text{CO}_2$  气的空间配置关系等均进行了详细描述 (徐衍彬等, 1994; 隋少强等, 1996), 认为片钠铝石的形成与燕山期岩浆活动携带的  $\text{CO}_2$  气关系密切。本次研究在前人定性描述工作的基础上, 重点分析了片钠铝石的碳氧同位素组成, 试图为片钠铝石的成因及流体来源研究提供地球化学证据。

# 2 地质背景

海拉尔盆地位于内蒙古自治区呼伦贝尔盟境内, 是在内蒙-大兴安岭晚古生代浅变质岩褶皱基底上发育起来的中-新生代多旋回、叠合式、断陷-拗陷型盆地。乌尔逊凹陷位于海拉尔盆地中部, 属于该盆地内的一个二级负向构造单元, 面积约 2150km<sup>2</sup> (图 1)。凹陷基底由布达特群浅变质岩组成,

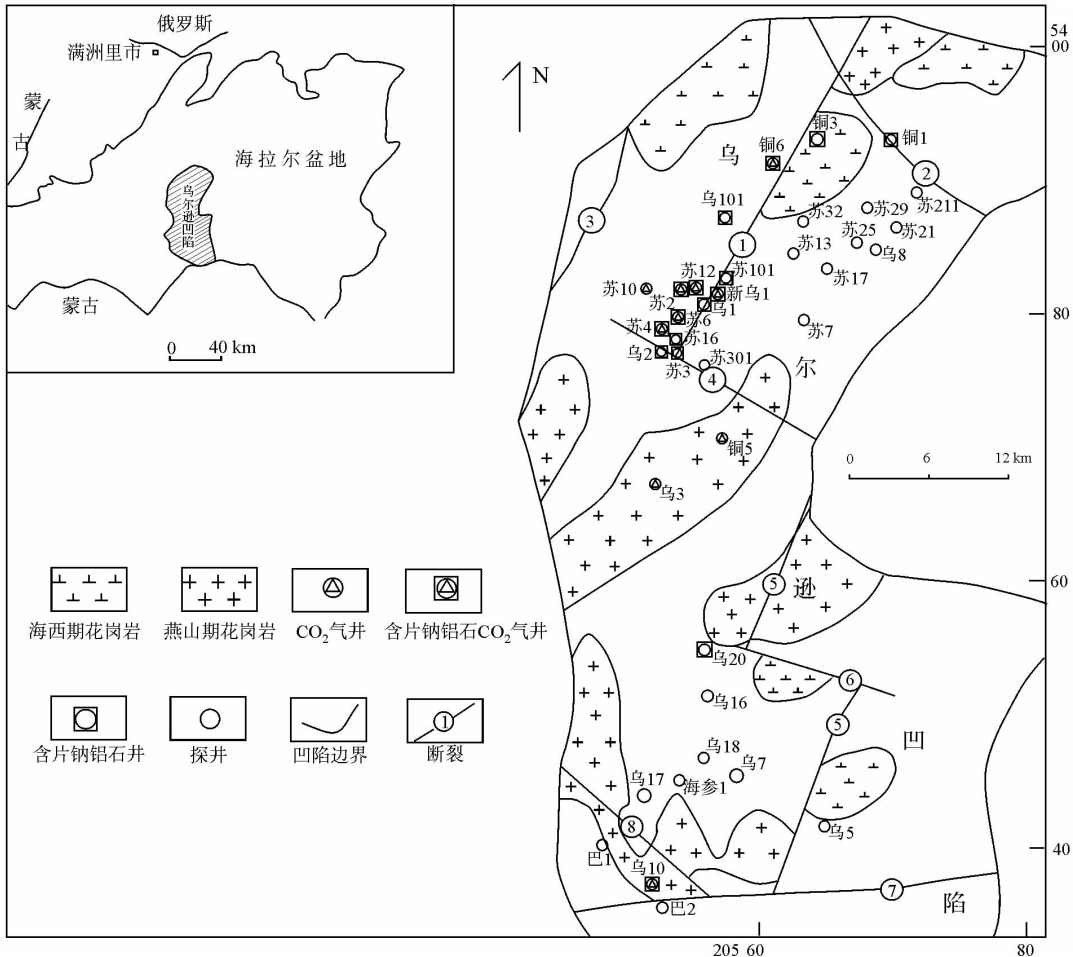


图 1 乌尔逊凹陷地质构造及取样位置图

①-皇德-扎根呼热断裂; ②-嵯岗-辉索木断裂; ③-阿尔公断裂; ④-英根庙断裂; ⑤-完工-铜钵庙断裂;  
⑥-甘珠尔庙断裂; ⑦-哈拉哈河断裂; ⑧-巴颜哈达断裂

Fig. 1 Geological structure and sample location map of Wuerxun Sag

盖层自下而上为下白垩统铜钵庙组、南屯组、大磨拐河组、伊敏组、上白垩统青元岗组及古近系、新近系,基底最大埋深达6000m(张长俊和龙永文,1995)。乌尔逊凹陷的断裂呈北东、北西或南北向,有皇德-扎根呼热断裂、嵯岗-辉索木断裂、完工-铜钵庙断裂、哈拉哈河断裂等8条深大断裂。在侏罗纪-白垩纪,由于乌尔逊西部大断裂的强烈拉张,形成了西断东超的箕状构造格局(杜春国等,2004)。近几年来,乌尔逊凹陷、尤其是乌尔逊北部的油气勘探取得了突破性进展,截至目前,凹陷内共完成探井68口,其中27口井获得了工业油气流(牟敦山等,2004),11口井发现了与岩浆作用有关的含氮CO<sub>2</sub>气(王江,2002;罗群,2003)。在CO<sub>2</sub>气藏及其附近的下白垩统南屯组及大磨拐河组砂岩中自生片钠铝石极为发育。片钠铝石产状有两种,一种呈放射状、束状或菊花状几何体分布于砂岩的孔隙中,另一种呈毛发状或板状集合体交代长石、岩屑以及石英,当交代完全时往往呈上述碎屑颗粒的假象。本次含片钠铝石砂岩样品取自乌尔逊凹陷北部探井铜6、苏16、苏12、苏101、铜1共5口井的岩芯。

### 3 样品选取及分析方法

通过对含片钠铝石砂岩的普通薄片和铸体薄片观察、扫描电镜及能谱分析、X-射线衍射、红外光谱、激光拉曼光谱、电子探针等分析测试,对含片钠铝石砂岩的岩石学特征进行了系统研究,在此基础上共选取铜6、苏12、苏16、苏101和铜1五口井的砂岩样品41个进行碳氧同位素测试(图1)。所选样品在钻孔中的深度范围为1284.87~1752.36m。其中,32个样品采用McCrea法(王大锐,2000)提取供分析的CO<sub>2</sub>,样品中碳酸盐均为成岩自生矿物或胶结物,片钠铝石在砂岩中的含量高于7%,并且占碳酸盐自生矿物或胶结物含量的90%以上。具体实验步骤如下:用研钵将样品破碎成200目左右的粉末;样品粉末在60℃烘干12h,然后在110℃焙烤3h;将烘干的样品粉末200mg置于主反应管内,用塑料弯头玻璃注射器将5~8mL的无水磷酸注入反应管支管;真空脱水1~2h,使真空度达到 $2 \times 10^{-5}$ Torr;将已抽好真空的反应管置入在恒温水浴槽(25±0.1)℃中,恒温20min后,将反应管倾斜,使支管中磷酸流入主反应管与样品反应;恒温反应24h后,提取片钠铝石释放的CO<sub>2</sub>气进行碳氧同位素分析。为验证测试结果的可靠性,我们设计在不同的实验室、运用不同的仪器进行稳定同位素样品的制备和测定。其中,19个样品的碳氧同位素是在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈构造演化国家重点实验室环境同位素实验室制备、测试的,所用仪器为德国Finnigan公司MAT253型同位素比值质谱仪;13个样品(其中12个与上述19个样品取样位置相同)的碳氧同位素测试是在吉林大学测试科学实验中心完成的,所用仪器为德国Finnigan公司MAT251型稳定同位素质谱仪。

为进一步保证片钠铝石碳氧同位素的准确性和精度,本次还采用激光显微取样稳定同位素分析系统对片钠铝石进行微区同位素测试。该方法的原理是,将激光器与改装后具长工作距离的显微镜同轴安装,使激光器发出的高能量激光束经过显微镜折射、聚焦,激打(载物台上放置的)真空样品室内的样品上,以适度的能量对碳酸盐岩样品进行高温加热分解,将产生的CO<sub>2</sub>气体(CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>)经过真空冷冻提纯净化后,用样品管收集提纯的CO<sub>2</sub>气样送MAT252等质谱仪分析测量 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定同位素值。其最大优点是,激光束斑最小达20 $\mu\text{m}$ ±,达到微米级的空间分辨率和分析精度,可对特定的矿物、特定的微区进行有针对性的微区分析,且用样少。本次选取的9个样品的激光显微取样稳定同位素分析是在中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心完成的。

所有碳和氧的同位素测定数据均为相对国际标准PDB之值。

### 4 片钠铝石碳氧同位素组成

片钠铝石的碳、氧同位素测试结果列于表1和表2,并投影于图2中。其中,表1数据是采用McCrea法、在不同的实验室运用不同的质谱仪测定的,表2数据是在中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心采用激光显微取样系统+MAT252质谱仪测定的。图2中还引用了Baker *et al.* (1995)关于Bowen-Gunnedah-Sydney(BGS)盆地系片钠铝石的稳定同位素资料、隋少强等(1996)关于海拉尔盆地乌尔逊凹陷片钠铝石稳定同位素资料。

对比表1中样品编号相同的片钠铝石碳氧同位素组成,除A-004样品碳氧同位素组成与相应的值差别较大、且与其它任何样品均不具可比性(本次不再考虑)外,1/3样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之差小于0.08‰,其余的样品差别稍大,运用MAT253型质谱仪比MAT251型测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏负0.2‰~0.4‰,而且运用MAT253型质谱仪比MAT251型测定的 $\delta^{18}\text{O}$ 值均偏负0.3‰~1.5‰。总之,两次实验数据可比性较好。

对比表1和表2样品编号相同的碳氧同位素组成,除A-009样品的碳同位素差别约为1.5‰外,其余样品碳同位素值差别均小于1‰,氧同位素差别为0.3‰~3‰,且运用激光显微取样测得的氧同位素比普通磷酸法测得的氧同位素数值偏高。总的来看,激光显微取样稳定同位素与普通磷酸法稳定同位素也具有较好的可比性。

综合表1和表2,本次测试的片钠铝石 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布连续,为-5.253‰~-1.210‰,主要分布在-2.5‰~-4.5‰,平均为-3.467‰。片钠铝石 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为-24.896‰~-20.960‰,平均为-22.415‰,样品在-21.5‰~-24.5‰区间相对集中。

表1 海拉尔盆地片钠铝石碳氧同位素组成, 现今地层温度, 计算出的与片钠铝石平衡的 CO<sub>2</sub> 气的碳同位素及计算出的片钠铝石同位素温度

Table 1 Dawsonite carbon and oxygen isotope compositions, present formation temperatures, calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values of CO<sub>2</sub> gas in isotope equilibrium with dawsonite and calculated dawsonite isotope temperatures in Hailaer basin

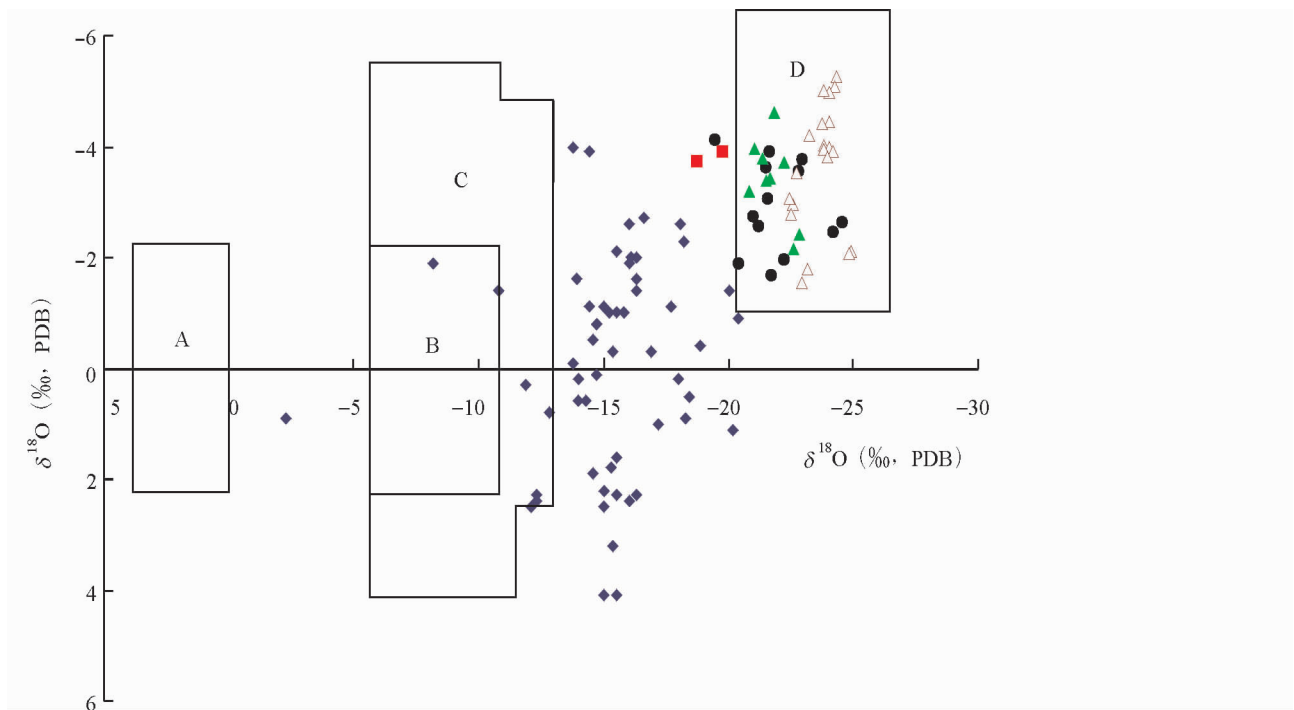
样品编号	井号	深度 (m)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰(PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰(PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰(SMOW)	现今地层 温度(°C)	$\delta^{13}\text{CO}_2$ ‰(PDB)	同位素温度 (°C)	测试单位
A-001	铜6	1332.30	-2.967	-22.565	7.638	56.1	-10.16	92.13	IOGGCAS
A-003a	铜6	1335.30	-3.518	-22.759	7.438	56.1	-10.71	93.88	IOGGCAS
A-003b	铜6	1335.30	-3.539	-22.750	7.447	56.1	-10.73	93.80	IOGGCAS
A-004	铜6	1336.30	-3.063	-22.463	7.743	56.1	-10.25	91.22	IOGGCAS
A-005	铜6	1341.80	-2.795	-22.536	7.668	56.1	-9.99	91.87	IOGGCAS
A-007	铜6	1553.70	-5.253	-24.304	5.845	66.1	-11.62	108.80	IOGGCAS
A-009	铜6	1555.20	-5.088	-24.251	5.900	66.1	-11.45	108.25	IOGGCAS
A-013	铜6	1558.70	-4.962	-24.004	6.154	66.1	-11.33	105.76	IOGGCAS
A-015	铜6	1561.20	-5.021	-23.788	6.377	66.1	-11.39	103.61	IOGGCAS
B-002a	苏16	1752.36	-3.959	-23.785	6.380	65.4	-10.39	103.58	IOGGCAS
B-002b	苏16	1752.36	-4.011	-23.824	6.340	70.0	-10.08	103.97	IOGGCAS
C-001	苏101	1480.00	-4.181	-23.259	6.922	60.0	-11.04	98.51	IOGGCAS
C-002	苏101	1481.00	-3.984	-24.059	6.098	60.0	-10.85	106.31	IOGGCAS
C-004	苏101	1487.00	-4.445	-24.052	6.105	60.0	-11.30	106.24	IOGGCAS
C-006	苏101	1538.30	-3.922	-24.181	7.438	61.1	-10.69	93.88	IOGGCAS
C-008	苏101	1543.00	-3.963	-23.818	6.346	61.1	-10.73	103.91	IOGGCAS
C-009	苏101	1544.50	-3.810	-23.982	6.177	61.1	-10.58	105.54	IOGGCAS
C-012	苏101	1562.00	-4.394	-23.760	6.406	61.1	-11.16	103.34	IOGGCAS
C-014a	苏101	1721.50	-2.115	-24.896	5.235	68.3	-8.33	115.02	IOGGCAS
C-014b	苏101	1721.50	-2.084	-24.856	5.276	70.0	-8.17	114.59	IOGGCAS
D-001	苏12	1308.00	-1.547	-22.944	7.247	53.9	-8.94	95.57	IOGGCAS
D-002	苏12	1309.00	-1.772	-23.195	6.988	53.9	-9.16	97.91	JLU
A-003	铜6	1335.30	-3.58	-21.74	8.488	56.1	-10.77	84.96	JLU
A-004	铜6	1336.30	2.12	-13.16	17.333	56.1	-5.11	29.26	JLU
A-005	铜6	1341.80	-2.76	-20.99	9.261	56.1	-9.95	78.80	JLU
A-015	铜6	1561.20	-4.64	-22.84	7.354	66.1	-11.82	94.62	JLU
B-001	苏16	1750.36	-2.71	-23.22	6.963	70.0	-9.90	98.14	JLU
C-001	苏101	1480.00	-3.96	-22.03	8.189	60.0	-11.14	87.43	JLU
C-002	苏101	1481.00	-3.78	-22.97	7.220	60.0	-10.97	95.81	JLU
C-004	苏101	1487.00	-4.27	-22.83	7.365	60.0	-11.45	94.53	JLU
C-006	苏101	1538.30	-3.62	-23.08	7.107	61.1	-10.81	96.83	JLU
C-008	苏101	1543.00	-3.68	-22.59	7.612	61.1	-10.87	92.35	JLU
C-014	苏101	1721.50	-2.20	-23.58	6.591	70.0	-9.40	101.58	JLU
D-001	苏12	1308.00	-1.21	-22.55	7.653	53.9	-8.41	92.00	JLU
D-002	苏12	1309.00	-1.59	-22.17	8.045	53.9	-8.79	88.64	JLU

注: 现今地层温度为样品所在井或相邻井测定的地层温度; 与片钠铝石平衡的 CO<sub>2</sub> 气的  $\delta^{13}\text{CO}_2$  是根据现今地层温度和方解石-CO<sub>2</sub> 的分馏方程(Ohmoto and Rye, 1979) 计算的; 片钠铝石同位素温度是根据地层水的氧同位素和方解石-H<sub>2</sub>O 的分馏方程(O'Neil *et al.*, 1969) 计算的。IOGGCAS-中国科学院地质与地球物理所; JLU-吉林大学测试科学实验中心

表2 海拉尔盆地片钠铝石碳氧同位素组成, 现今地层温度, 计算出的与片钠铝石平衡的 CO<sub>2</sub> 气的碳同位素及计算出的片钠铝石同位素温度Table 2 Dawsonite carbon and oxygen isotope compositions, present formation temperatures, calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values of CO<sub>2</sub> gas in isotope equilibrium with dawsonite and calculated dawsonite isotope temperatures in Hailaer basin

样品编号	井号	深度 (m)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰(PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰(PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰(SMOW)	现今地层温度 (°C)	$\delta^{13}\text{CO}_2$ ‰(PDB)	同位素温度 (°C)
A-001	铜6	1332.30	-3.17	-20.96	9.29	56.1	-10.36	78.56
A-004	铜6	1336.30	-3.70	-22.06	8.16	56.1	-10.89	87.69
A-009	铜6	1555.20	-3.48	-21.60	8.63	66.1	-9.86	83.79
A-013	铜6	1558.70	-3.95	-21.01	9.24	66.1	-10.32	78.96
C-002	苏101	1481.00	-3.46	-21.54	8.69	60.0	-10.33	83.29
C-008	苏101	1543.00	-4.59	-21.85	8.37	61.1	-11.36	85.89
D-001	苏12	1308.00	-2.13	-22.60	7.60	53.9	-9.51	92.44
D-002	苏12	1309.00	-2.43	-22.89	7.30	53.9	-9.81	95.08
T-001	铜1	1284.87	-3.77	-21.16	9.09	53.7	-11.16	80.17

样品号同表1, 中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心测定; 其他说明见表1下注。

图2 片钠铝石  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  图解及相关数据比较

▲海拉尔盆地( 中国石油勘探开发研究院石油地质实验研究中心)

△海拉尔盆地( 中国科学院地质与地球物理研究所)

●海拉尔盆地( 吉林大学测试科学实验中心)

■海拉尔盆地( 隋少强等, 1996)

◆澳大利亚 Bowen-Gunnedah-Sydney 盆地系( Baker *et al.*, 1995)

A-淡水白云岩; B-海相沉积碳酸盐岩; C-低温热液白云岩; D-岩浆成因碳酸盐

Fig. 2 Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  values for dawsonite and comparison with relative data

## 5 片钠铝石中碳来源探讨

实验表明,人工合成片钠铝石需存在  $\text{CO}_2$  剩余,即片钠铝石形成于富含碳酸根或重碳酸根的溶液中(Bader, 1938; Chesworth, 1971; Zhang *et al.*, 2004)。在地质过程中,片钠铝石的形成需要过量的  $\text{CO}_2$  供给和富含  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的流体条件(杜蕴华, 1982; 徐衍彬等, 1994; Baker *et al.*, 1995), 反应的化学方程式:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ;  $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  (片钠铝石) +  $3\text{H}^+$ 。因此,海拉尔盆地片钠铝石中的碳来源于  $\text{CO}_2$  气。

若形成片钠铝石的碳为有机来源,其所形成片钠铝石的  $\delta^{13}\text{C}$  值应低于海拉尔盆地实测的平均碳同位素值 ( $-3.654\text{‰}$ ) (Dai *et al.*, 1996)。另外,有机来源物质的碳同位素分布不连续,范围较大,如煤和烃类气体的  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-24 \sim -51\text{‰}$  (Smith *et al.*, 1982; Baker *et al.*, 1991)。海拉尔盆地片钠铝石  $\delta^{13}\text{C}$  值分布连续,主要分布区间为  $-2.5\text{‰} \sim -4.5\text{‰}$ , 表明了片钠铝石的碳应为无机成因。实际上,本次测试的片钠铝石的碳氧同位素组成与隋少强等(1996)的分析数据具有可比性,均位于  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  图解的 D 区或 D 区附近(图 2), 即海拉尔盆地片钠铝石属于岩浆成因碳酸盐范畴,形成片钠铝石所需的  $\text{CO}_2$  气为岩浆脱气作用而形成。这与截至目前海拉尔盆地探井中均未钻遇碳酸盐地层,  $\text{CO}_2$  气不可能来源于碳酸盐热解是相吻合的。

与片钠铝石平衡的  $\text{CO}_2$  气碳同位素分布为  $-11.82\text{‰} \sim -8.17\text{‰}$  (表 1, 表 2), 仅少量数值属于岩浆成因  $\text{CO}_2$  气范畴(壳源岩浆脱气成因的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  为  $-9\text{‰} \sim -3.5\text{‰}$  (Torgersen, 1989), 幔源岩浆脱气的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  为  $-8\text{‰} \sim -4\text{‰}$  (Lupton, 1983)), 与徐衍彬等(1995)分析的海拉尔盆地含片钠铝石井区  $\text{CO}_2$  天然气的  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-8.78\text{‰} \sim -8.20\text{‰}$  一致,而大部分数值稍低于  $-9\text{‰}$ 。分析其原因,一种可能是计算该数值时有 2 个前提条件:(1) 现今地层温度基本代表片钠铝石形成时的温度;(2) 因缺乏实验数据,本次将方解石- $\text{CO}_2$  的分馏系数相当于同温度下片钠铝石- $\text{CO}_2$  的分馏系数。事实上,海拉尔盆地乌尔逊凹陷在南屯组及南屯组沉积以前具有较高的地温梯度,到伊敏组末期才下降到现今的大地热流值(陈守田等, 2004)。本次计算出的片钠铝石同位素温度分布为  $78.56 \sim 115.02^\circ\text{C}$  (表 1, 表 2), 在每个样品中均比现今地层温度高  $25^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ , 若将该同位素温度代替现今地层温度代入方解石- $\text{CO}_2$  的分馏方程(Ohmoto and Rye, 1979), 所计算出的与片钠铝石平衡的  $\text{CO}_2$  气碳同位素分布则恰好位于岩浆成因  $\text{CO}_2$  气范畴。另外一种可能是,片钠铝石形成的同时存在油气侵入,这是因为,首先本次在片钠铝石胶结物中发现了显示较强荧光、原生的气液烃包裹体;其次,根据伊利石 K/Ar 年龄分布(牟敦山等, 2004; 马学辉等, 2004), 海拉尔盆地乌尔逊凹陷油气最早注入的时间为  $119.12 \pm 2$ .

14Ma, 与燕山期花岗岩的同位素年龄 120Ma (徐衍彬等, 1995) 一致,表明岩浆活动携带的  $\text{CO}_2$  气在形成片钠铝石的过程中有油气的幕式注入,这种生物成因的碳的介入,使片钠铝石胶结物的碳同位素值明显偏负 ( $\delta^{13}\text{C}$  约为  $-49\text{‰} \sim -7\text{‰}$ ) (王大锐, 2000), 因而计算出的与片钠铝石平衡的  $\text{CO}_2$  气碳同位素值随之偏负。

平面上,与岩浆作用有关的幔源  $\text{CO}_2$  气井(王江等, 2002) 和含片钠铝石的井分布相吻合,均位于燕山期花岗岩分布区或邻近燕山期花岗岩分布区的深大断裂带上。如图 1 所示,位于哈拉哈河断裂附近的乌 10 井、沿皇德-扎根呼热断裂分布的铜 6、苏 2、苏 12、新乌 1、苏 4、苏 6 等井均为含片钠铝石的  $\text{CO}_2$  气井。另外,沿皇德-扎根呼热断裂分布的铜 3、乌 101、苏 101 乌 1、苏 16、苏 3 等井,位于嵯岗-辉索木断裂的铜 1 井、甘珠尔庙断裂的乌 20 井均含片钠铝石,而没有发现  $\text{CO}_2$  气,这可能与  $\text{CO}_2$  气不易保存有关,类似的情况也出现在澳大利亚 Bowen-Gunnedah-Sydney 盆地系中,尽管盆地系中现今仅存在少量岩浆成因的  $\text{CO}_2$  气聚集,片钠铝石的分布和成因反应了该盆地系曾经发生过大规模规模的岩浆成因  $\text{CO}_2$  气逸散(Baker *et al.*, 1995)。因此,海拉尔盆地乌尔逊凹陷的岩浆活动-砂岩成岩(片钠铝石形成)-幔源  $\text{CO}_2$  气成藏,不论在物质成分上还是在时空上均具备较好的耦合关系。在燕山运动期,地幔软流圈中熔融的岩浆沿深大断裂向上运移,温度骤降冷凝形成花岗岩侵入体,在冷凝过程中释放出所携带的  $\text{CO}_2$  气,析出后的  $\text{CO}_2$  气沿断裂运移至两侧的南屯组砂岩中,溶于富含钠铝离子的地层水形成片钠铝石胶结物或自生矿物。

## 6 主要结论

根据碳氧同位素测定结果,结合前人的研究资料或成果,对海拉尔盆地片钠铝石胶结物或自生矿物的稳定同位素组成及其碳来源进行了分析,可得到以下结论:

(1) 片钠铝石的  $\delta^{13}\text{C}$  分布连续,变化范围为  $-5.253\text{‰} \sim -1.210\text{‰}$ , 平均为  $-3.467\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值变化范围为  $-24.896\text{‰} \sim -20.960\text{‰}$ , 平均为  $-22.415\text{‰}$ , 属于岩浆成因碳酸盐范畴。

(2) 计算出的与片钠铝石平衡的  $\text{CO}_2$  气碳同位素分布为  $-11.82\text{‰} \sim -8.17\text{‰}$ , 仅少量数据属于岩浆成因  $\text{CO}_2$  气范畴,主要是由于计算时采用的现今地层温度比片钠铝石的同位素温度低  $25^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ , 但不能排除片钠铝石形成时存在油气混染的可能。

(3) 海拉尔盆地乌尔逊凹陷的岩浆活动-砂岩成岩(片钠铝石形成)-幔源  $\text{CO}_2$  气成藏不论在物质成分上还是在时空上均具备较好的耦合关系,深大断裂是深源无机  $\text{CO}_2$  气向上运移到浅部砂岩的主要通道。形成片钠铝石所需的  $\text{CO}_2$  气主要为与燕山期岩浆作用有关的幔源  $\text{CO}_2$  气,片钠铝石形成时因油气充注而介入少量生物成因碳。

## References

- Bader E. 1938. Über die buiding and konstitution des dawsonite and seine synthetic darstellend. *Mineralogy, Geology and Palaeotology*, 74:449 – 465
- Baker JC, Bai GP, Hamilton PJ *et al.* 1995. Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney basin system, eastern Australia. *Journal of Sedimentary Research*, A65(3):522 – 530
- Baker JC, Price PL and Golding SD. 1991. Coal as a source for hydrocarbon gas in the Aldebaran Sandstone, Bowen Basin-geochemical evidence. *Queensland Coal Symposium proceedings*, 57 – 61
- Chen ST, Liu ZJ and Yu HJ. 2004. Researches of thermal evolution history in Hailaer basin. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 34(1): 85 – 92 (in Chinese with English abstract)
- Chesworth W. 1971. Laboratory synthesis of dawsonite and its natural occurrences. *Natural and Physical Sciences*, 231: 40 – 41
- Coveney RM and Kelly WC. 1971. Dawsonite as a daughter mineral in hydrothermal fluid inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 32:334 – 342
- Dai JX, Song Y, Dai CS *et al.* 1996. Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. *AAPG Bulletin*, 80(10): 1615 – 1626
- Du CG, Fu G and Wang A. 2004. Effect of faults on hydrocarbon accumulation in Wuerxun sag. *Xinjiang Petroleum Geology*, 25(5): 495 – 497 (in Chinese with English abstract)
- Du YH. 1982. Secondary dawsonite in Shengli Oil Field, China. *Scientia Geologica Sinica*, 4:434 – 437 (in Chinese)
- Goldbery R and Loughnan FC. 1970. Dawsonite and nordstrandite in Permian Berry Formation of the Sydney Basin, NSW. *American Mineralogist*, 55:477 – 490
- Goldbery R and Loughnan FC. 1977. Dawsonite, alumohydrocalcite, nordstrandite and gorceixite in Permian marine strata of the Sydney Basin, Australia. *Sedimentology*, 24(4):565 – 579
- Hay RL. 1963. Zeolite weathering in Olduvai Gorge, Tanganyika. *Bulletin of Geological Society of America*, 74: 1281 – 1286
- Heritsch H. 1975. Dawsonite as a product of low-hydrothermal transformation of a volcanic breccia from a borehole in eastern Styria (Austria). *Neus Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 8: 360 – 368
- Huang SB. 1996. The character of dawsonite in sandstone reservoirs of the Funing Formation in Jinhu Seg and its influence on reservoir properties. *Petroleum Exploration and Development*, 23(2):32 – 34 (in Chinese with English abstract)
- Loughnan FC and Goldbery R. 1972. Dawsonite and analcite in the Singleton Coal Measures of the Sydney Basin. *American Mineralogist*, 57:1437 – 1447
- Loughnan FC and See GT. 1967. Dawsonite in the Greta Coal Measures at Muswell-brook, New South Wales. *American Mineralogist*, 52: 1216 – 1219
- Luo Q and Pang XQ. 2003. Characteristics and comparison of petroleum systems in faulted basin group-an example of Wuerxun and Beir Sags in Hailaer basin. *Xinjiang Petroleum Geology*, 24(1): 27 – 30 (in Chinese with English abstract)
- Lupton JE. 1983. Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. *Annual Review Earth Science*, 11:371 – 414
- Ma XH, Zhang HQ and Song JJ. 2004. Research on reservoir-forming periods of Wuerxun sag of Hailaer basin. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 23(1): 7 – 8 (in Chinese with English abstract)
- Mu DS, Sun JJ and Liu J. 2004. Oil or gas accumulation periods and models in Wuerxun Depression. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 28(3): 83 – 85 (in Chinese with English abstract)
- Nicholas E and Ozimic S. 1970. Dawsonite in Sydney Basin wells. *Australian Bureau of Mineral Research*, 7:118 – 131
- Ohmoto H and Rye RO. 1979. isotopes of sulfur and carbon. In *barnes H L. Geochemistry of Hydrothermal Ore Diposits*. 2nd Edition. New York, Wiley Press, 509 – 567
- O'Neil JR, Clayton RN and Mayeda TK. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51:5547 – 5548
- Smith JW and Milton C. 1966. Dawsonite in the Green River Formation of Colorado. *Economic Geology*, 61: 1029 – 1042
- Smith JW, Gould KW and Rigby D. 1982. The stable isotope geochemistry of Australian coals. *Organic Geochemistry*, 3: 111 – 131
- Stankevich EF and Batalin YV. 1977. Distribution and origin of dawsonite. *Lithology and Mineral Resources*, 11:359 – 368
- Stevenson JS and Stevenson LS. 1965. The petrology of dawsonite at the type locality, Montreal. *Canadian Mineralogist*, 8:249 – 252
- Stevenson JS and Stevenson LS. 1978. Contrasting dawsonite occurrences from Mount St-Bruno, Quebec. *Canadian Mineralogist*, 16: 471 – 474
- Sui SQ, Song LH and Zhang JL. 1996. Diagenesis of Damoguaihe Formation of Wuerxun Depression in Hailaer basin. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 15(4): 12 – 16 (in Chinese with English abstract)
- Torgersen T. 1989. Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget; Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chemical Geology*, 79: 1 – 14
- Wang DR. 2000. Stable Isotope Geochemistry of Petroleum and gas. *Petroleum Industry Press*, 17 – 119 (in Chinese)
- Wang J, Zhang H and Lin DC. 2002. Exploratory prospect of CO<sub>2</sub> gas with helium of Wuerxun Depression in Hailaer basin. *Gas Industries*, 22(4): 109 – 111 (in Chinese)
- Xu YB, Chen P and Xu YC. 1994. Dawsonite distribution and its relationship with oil and gas in Halar Basin. *Oil & Gas Geology*, 15(4):322 – 327 (in Chinese with English abstract)
- Xu YB, Feng ZH and Yao D. 1995. Generation of CO<sub>2</sub> gas reservoir in Hailaer basin. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 14(1): 9 – 11 (in Chinese with English abstract)
- Zhang CJ and Long YW. 1995. The feature of sedimentary facies and oil/gas distribution in Hailaer basin. *Beijing: Petroleum Industry Press*, 18 (in Chinese)
- Zhang JG, Peng SP and Lin JY. 2002. Diagenetic system of sedimentation and its oil and gas distribution in Wuerxun Depression. *Journal of Palaeogeography*, 4(3): 74 – 82 (in Chinese with English abstract)
- Zhang XF, Wen ZY, Gu ZH *et al.* 2004. Hydrothermal synthesis and thermodynamic analysis of dawsonite-type compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(3): 849 – 855

## 附中文参考文献

- 陈守田,刘招君,于洪金. 2004. 海拉尔盆地热演化史研究. *吉林大学学报(地球科学版)*, 34(1): 85 – 92
- 杜春国,付广,王安. 2004. 断裂在乌尔逊凹陷油气成藏中的作用. *新疆石油地质*, 25(5): 495 – 497
- 杜桂华. 1982. 一种次生的片钠铝石. *地质科学*, (4): 434 – 437
- 黄善炳. 1996. 金湖凹陷阜宁组砂岩中片钠铝石特征及对物性的影

- 响. 石油勘探与开发, 23(2): 32-34
- 罗群, 庞雄奇. 2003. 断陷盆地群的含油气系统特征—以海拉尔盆地乌尔逊、贝尔凹陷为例. 新疆石油地质, 24(1): 27-30
- 马学辉, 张海桥, 宋吉杰. 2004. 海拉尔盆地乌尔逊凹陷油气成藏期次研究. 大庆石油地质与开发, 23(1): 7-8
- 牟敦山, 孙建军, 刘璟. 2004. 乌尔逊凹陷油气成藏期次及模式. 大庆石油学院学报, 28(3): 83-85
- 隋少强, 宋丽红, 张金亮. 1996. 海拉尔盆地乌尔逊凹陷大磨拐河组成岩作用研究. 大庆石油地质与开发, 15(4): 12-16
- 王大锐. 2000. 油气稳定同位素地球化学. 北京: 石油工业出版社, 17-119
- 王江, 张宏, 林东成. 2002. 海拉尔盆地乌尔逊含氨 CO<sub>2</sub> 气藏勘探前景. 天然气工业, 22(4): 109-111
- 徐衍彬, 陈平, 徐永成. 1994. 海拉尔盆地碳钠铝石分布与油气的关系. 石油与天然气地质, 15(4): 322-327
- 徐衍彬, 冯子辉, 要丹. 1995. 海拉尔盆地二氧化碳气藏成因. 大庆石油地质与开发, 14(1): 9-11
- 张长俊, 龙永文. 1995. 海拉尔盆地沉积相特征与油气分布. 北京: 石油工业出版社
- 张吉光, 彭苏萍, 林景晔. 2002. 乌尔逊凹陷沉积成岩体系与油气分布. 古地学报, 4(3): 74-82