

文章编号: 1000-0550(2013)03-0450-11

海拉尔盆地贝尔凹陷含片钠铝石沉凝灰岩的成岩作用^①

周冰¹ 朱德丰² 李春柏² 刘立¹ 赵爽¹ 孟繁奇¹ 明晓冉¹

(1. 吉林大学地球科学学院 长春 130061; 2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院 黑龙江大庆 163712)

摘要 以海拉尔盆地贝尔凹陷大磨拐河组—伊敏组的含片钠铝石火山碎屑岩为研究对象,采用偏光显微镜、扫描电镜及配套能谱、茜素红-S染色、阴极发光和X-射线衍射分析等技术手段,对研究样品的岩石类型、自生矿物种类及共生序列进行了详细研究。贝尔凹陷发育片钠铝石的宿主岩石类型为沉凝灰岩,自生矿物以发育片钠铝石、铁白云石和菱铁矿三种碳酸盐矿物为主,片钠铝石含量高达25%。成岩共生序列为菱铁矿I→高岭石、石英次生加大→片钠铝石→微晶石英→方解石→铁白云石→菱铁矿II→沥青。不同于国内外其它地区发现片钠铝石的主要产状为充填孔隙,本区内发育的片钠铝石以交代长石、石英、岩屑颗粒和高岭石基质为赋存特征,表明沉凝灰岩中的长石、岩屑、高岭石基质可以为其提供金属离子物质来源,并在CO₂参与下,与成岩流体反应生成片钠铝石。大量碳酸盐矿物(15~44%)的发育证明了火山碎屑岩具有较高的CO₂矿物捕获能力。

关键词 片钠铝石 火山碎屑岩 成岩作用 贝尔凹陷

第一作者简介 周冰 女 1988年出生 博士研究生 沉积岩石学 E-mail: zhoubingtale@hotmail.com

通讯作者 刘立 E-mail: liuli0892@vip.sina.com

中图分类号 P588.2 **文献标志码** A

0 前言

近年来研究表明,CO₂地下埋存是减缓温室效应的可行途径之一^[1-2]。CO₂地质埋存工程中,CO₂的圈闭机制分为构造和地层圈闭、残余CO₂圈闭、溶解圈闭和矿物圈闭^[2]。其中矿物圈闭(mineral trapping)CO₂是长期碳埋存的最安全稳定的储存方式^[3-4]。矿物圈闭CO₂是指CO₂溶解于地层水中,通过水—岩相互作用生成碳酸盐矿物,这种地球化学行为称为CO₂的碳酸盐矿化^[5]。影响碳酸盐矿化速率的主要因素为硅酸盐矿物中金属离子的释放速率^[6],即CO₂注入目的层的金属氧化物含量越高、越易发生溶蚀溶解,则越利于碳酸盐矿化的发生,从而形成片钠铝石、铁白云石、菱铁矿、方解石等固碳矿物^[5]。火山碎屑岩的金属氧化物含量高于普通砂岩^[7],火山玻璃、凝灰质等火山物质易于发生水解蚀变^[8-10],因此火山碎屑岩在理论上是CO₂埋存的理想储层。目前,人们对CO₂注入目的层的研究集中在砂岩层上^[11-14],野外地质实例中作为CO₂天然类似物研究的储层也多为砂岩层,如也门盆地^[15],美国的科罗拉多高原地区^[16],澳大利亚的BGS盆地^[17]等地,这些地区均以

发育片钠铝石和其它固碳矿物为特征。国内外在火山碎屑岩层中识别出片钠铝石的报道仅见于阿根廷^[18]、东非^[19]及塔木察格盆地^[20-21]。海拉尔盆地贝尔凹陷的火山碎屑岩中发现有大量片钠铝石,本文以此为研究对象,通过岩石学、地球化学手段查明其岩石类型、自生矿物种类及成岩共生序列,探讨片钠铝石这一固碳矿物在火山碎屑岩中的赋存特征,为CO₂埋存于火山碎屑层提供地质数据资料。

1 地质背景

海拉尔盆地位于内蒙古自治区呼伦贝尔市西南部,是一个中生代多旋回、叠合式、断陷—坳陷型盆地,可划分为“三坳两隆”五个一级构造单元,进一步划分为16个凹陷、4个凸起,共20个二级构造单元,其中,贝尔凹陷属于贝尔湖坳陷内的二级构造单元,北与乌尔逊凹陷相接,是盆地内最大的一个凹陷(图1)。贝尔凹陷受北东向和北东东向断层控制而呈北东向展布,自下而上发育侏罗系布达特群(J₃b)、白垩系兴安岭群(K₁x)、铜钵庙组(K₁t)、南屯组(K₁n)、大磨拐河组(K₁d)、伊敏组(K₁y)、青元岗组(K₂q)、古近系呼查山组(Eh)及第四系(Q)。该凹

^①国家自然科学基金项目(批准号:40972075和41172091)资助
收稿日期:2012-02-20; 收修改稿日期:2012-06-25

陷沉积厚度最大,地层发育最全,是海拉尔盆地主要产油气凹陷。本次研究对象位于贝尔凹陷内苏德尔特构造带内的德2和德6井,德2井内发育片钠铝石的井段深度为伊敏组882.26~908.66 m,大磨拐河组908.66~912.38 m,德6井内发育片钠铝石的井段深度为伊敏组的929.25~941.4 m。

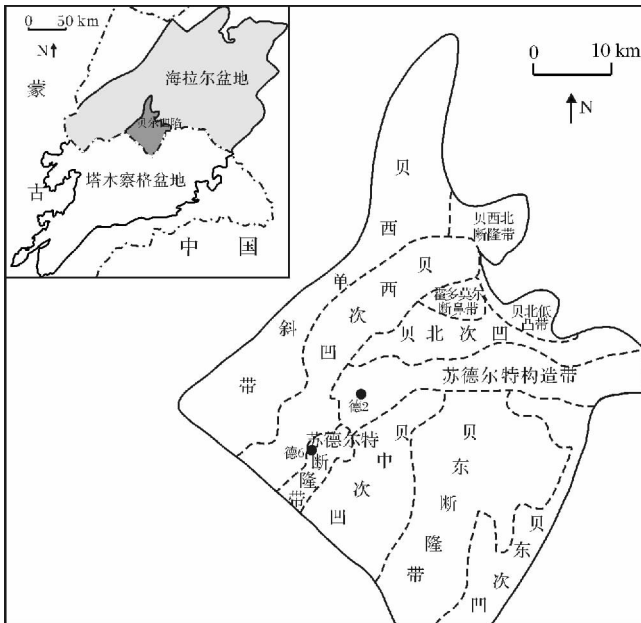


图1 海拉尔盆地贝尔凹陷构造分区与取样井位置
(贝尔凹陷位置据蒙启安等^[22] 构造分区据杨婷等^[23])

Fig. 1 Location map of Beier Depression in the Hailar Basin and the wells included in this study (Location of Beier Depression is modified after Meng *et al.* 2010, geotectonic units are modified after Yang *et al.* 2010)

2 样品采集与研究方法

样品采自海拉尔盆地贝尔凹陷的德2井和德6井(图1),采样的层位为下白垩统大磨拐河组和伊敏组。在所采集的样品中,选取20个样品切制成薄片,并在OLYMPUS偏光显微镜下进行岩石学研究。其中,晶屑、岩屑、陆源碎屑、基质和自生矿物含量是采用线计法统计10个视域完成的。为确定自生碳酸盐矿物的类型与含量,另外切制了14片不加盖玻璃的薄片,进行了茜素红—S和铁氰化钾混合液染色。对14片未加盖玻璃的薄片进行了阴极发光系统下的观察,用以确定石英晶屑来源并确认碳酸盐自生矿物。为了查明切制薄片的20件样品中黏土矿物的相对含量,对其剩余样品进行了粉碎、研磨,通过沉降法分离出 $<2\ \mu\text{m}$ 部分并利用X射线衍射仪(D/max—2500)进行了X射线衍射分析。在此基础上,选择8件样

品利用配置能谱(INCAX—SIGHT)的JSM—6700S扫描电镜对主要自生矿物进行了进一步观察和鉴定,扫描电镜观察和鉴定是在吉林大学地层与古生物中心进行的。

3 结果分析

3.1 岩石类型

贝尔凹陷大磨拐河—伊敏组内片钠铝石的宿主岩石为沉凝灰岩。火山物质主要为晶屑、岩屑和水解蚀变的火山灰基质。晶屑含量约为9%~28%(表1),主要为石英(4%~16%)和钾长石(3%~17%)。石英晶屑形态特征如图2中所示,呈现尖棱角状(a、c)、局部熔圆状(b、c)和熔蚀港湾状(d、e、f),颗粒表面干净,无波状消光,在阴极发光系统下石英晶屑为蓝紫色,证明其为高温条件下(高于573℃)快速冷却结晶而成^[24]。现存长石晶屑均为钾长石,板状或粒状,蚀变或被碳酸盐交代严重,在阴极发光系统下为亮蓝色,应为高温条件下结晶而来^[25]。岩屑含量为29%~55%,主要为半塑性—塑性的酸性喷发岩碎屑,多呈圆状或扁圆状,脱玻化作用普遍强烈,岩屑内多为不统一消光的长英质颗粒组成。隐晶质基质含量为2%~25%,普遍分布在所有研究样品中,单偏光下为淡黄色—淡棕色,正交偏光下全消光,通过 $<2\ \mu\text{m}$ 的X—射线衍射分析(表3)表明基质成分主要为高岭石(81%~94%),扫描电镜下(背散射模式)在其内找到鸡骨状玻屑(小于30 μm),暗示其初始物质为火山灰,此外大磨拐河组及伊敏组均夹有煤层^[26],代表该时期的沉积环境为温暖潮湿的还原环境中,流体环境为酸性,在酸性流体介质条件下的火山灰沉积物会发生水解,脱去钾、钠、钙等金属离子而转化为高岭石^[27-28]。

陆源碎屑物质含量约为3%~10%,包括单晶石英、多晶石英、沉积岩岩屑和变质岩岩屑。陆源碎屑石英含量约为1%~4%,颗粒磨圆好,多发育有包裹体群,阴极发光下发暗褐色的光或不发光。

据统计(表1),火山物质含量在53%~81%之间,粒度主要分布在0.1~0.5 mm,根据火山碎屑岩分类方案^[29],属于沉凝灰岩。

3.2 自生矿物

自生矿物以碳酸盐矿物为主,包括方解石、片钠铝石、铁白云石和菱铁矿,痕量的次生加大石英及微晶石英在部分薄片中出现,隐晶质基质充填在颗粒间,薄片下各自生矿物含量统计表如表2所示。

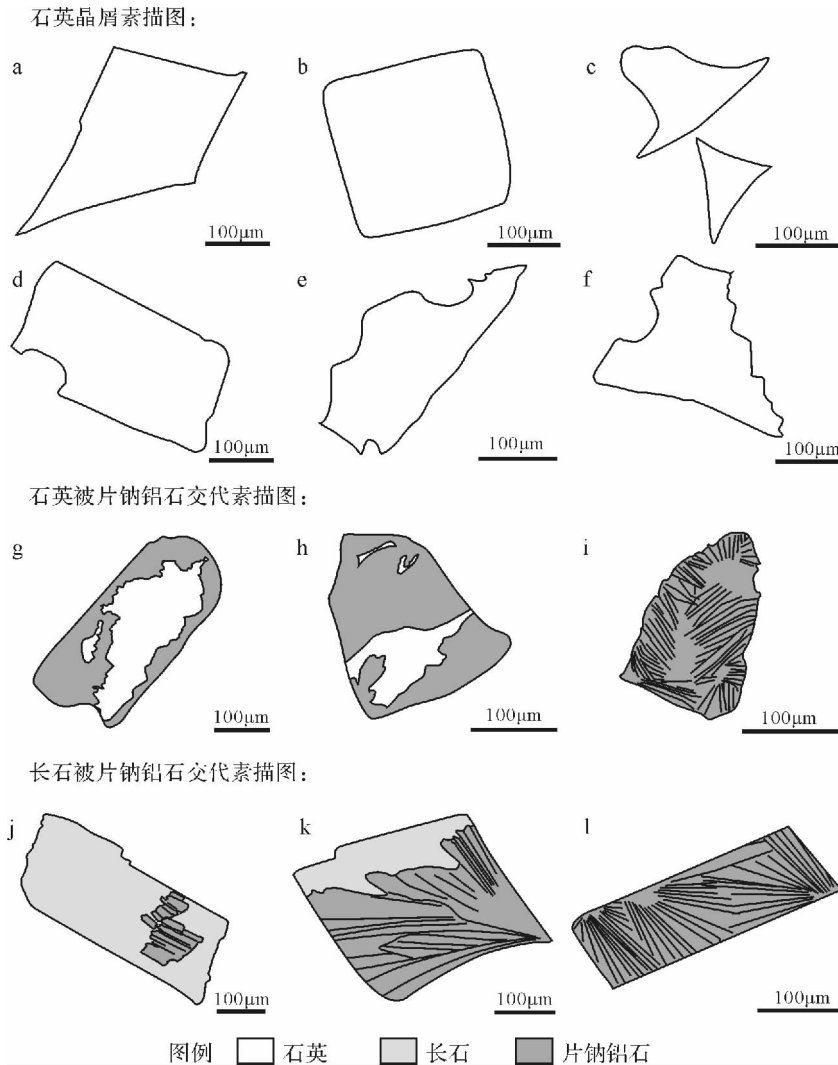


图2 石英晶屑形态及片钠铝石交代颗粒素描图

Fig 2 Sketch map of volcanic quartz's form and dawsonite replacing grains

3.2.1 片钠铝石

在所观察的样品中,片钠铝石分布普遍且含量高(5%~25%,平均为15%)(表2)。片钠铝石为斜方晶系的钠铝碳酸盐矿物($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$),一般认为其形成于高二氧化碳分压下的碱性流体环境。片钠铝石在单偏光镜下无色,正交偏光镜下为高级白干涉色,一般以放射状、板状交代颗粒或矿物假象分布于孔隙之中为特征。呈放射状产出的片钠铝石似乎植根于团粒状的微晶碳酸盐矿物集合体,而后者似乎扮演了前者“生长底质”的角色。能谱分析表明,该矿物集合体以富含碳、氧、钠、铝为特征,少量硅。由“生长底质”向放射状片钠铝石的末端,单个晶体的宽度逐渐增加,最宽可达100 μm 。长石被片钠铝石轻微到强烈交代的现象极为普遍(图2j、k),结合呈

板状产出的片钠铝石多具有长石的晶形(图3d)来判断,板状片钠铝石系长石被完全交代的产物(图2l)。薄片中也可见部分石英颗粒被片钠铝石轻微—强烈交代(图2g、h),因此不排除被完全交代的颗粒中有石英颗粒的可能(图2i)。此外,可见片钠铝石交代基质、交代岩屑的现象。

3.2.2 石英

石英自生矿物分布局限,且含量极低(0.1%~0.5%)。在偏光显微镜下,仅在11个薄片观察到次生加大石英,次生加大边的宽度为10~50 μm 。次生加大石英明显制约了片钠铝石的发育(图3c),说明次生加大石英的形成早于片钠铝石。在扫描电镜下亦观察到微晶石英晶体,其粒度约为2 μm 。微晶石英一般贴附于碎屑颗粒表面,虽然局部集中产出,

但分布有限。在微晶石英集合体中未观察到其他自 尚不清楚,推测其形成时间可能与片钠铝石一致或晚
生矿物,因而自生石英微晶在成岩共生序列中的位置 于片钠铝石。

表1 含片钠铝石沉凝灰岩中火山物质和陆源物质含量(%)

Table 1 Content of volcanic material and terrigenous deposit in dawsonite-bearing tuffite(%)

井号	样号	深度/m	层位	火山物质					陆源物质				
				晶屑		脱玻化 岩屑	基质	总计	单晶 石英	多晶 石英	沉积岩 岩屑	变质岩 岩屑	总计
				石英	钾长石								
德2	2-1	882	伊敏组一段	13	17	41	8	79	2	2	1	1	5
德2	2-2	883	伊敏组一段	4	8	39	2	53	1	1	1	1	3
德2	2-3	902	伊敏组一段	5	10	35	20	69	1	1	7	1	10
德2	2-4	902	伊敏组一段	8	7	55	10	81	2	1	1	0	4
德2	2-5	904	伊敏组一段	8	8	47	12	75	1	2	1	1	5
德2	2-6	909	伊敏组一段	8	7	29	15	59	1	3	5	0	8
德2	2-8	911	大磨拐河组二段	11	9	41	10	70	4	1	3	1	8
德2	2-9	912	大磨拐河组二段	13	7	40	10	70	1	2	6	0	10
德2	2-10	912	大磨拐河组二段	7	5	44	10	66	1	3	5	0	9
德6	6-1	929	伊敏组一段	16	9	34	18	77	3	1	4	0	8
德6	6-2	930	伊敏组一段	11	8	34	15	68	3	1	3	0	8
德6	6-3	930	伊敏组一段	9	5	34	18	66	1	1	6	0	7
德6	6-4	930	伊敏组一段	11	9	34	15	70	2	1	4	1	8
德6	6-5	931	伊敏组一段	10	3	33	25	71	1	1	2	0	4
德6	6-6	932	伊敏组一段	9	5	39	15	68	3	1	2	0	7
德6	6-7	933	伊敏组一段	8	3	36	20	67	1	3	3	0	8
德6	6-8	934	伊敏组一段	9	5	39	10	63	2	1	4	0	7
德6	6-9	941	伊敏组一段	9	3	54	10	76	2	1	5	0	7
德6	6-10	941	伊敏组一段	6	3	41	10	60	2	1	2	0	5
		平均值		9	7	39	13	69	2	1	3	0	7

表2 含片钠铝石沉凝灰岩中的自生矿物及基质含量

Table 2 Content of authigenic minerals and matrix in dawsonite-bearing sandstone

井号	样号	深度 /m	层位	岩性	石英次生加大	方解石	片钠铝石	铁白云石	菱铁矿	基质
					%	%	%	%	%	%
德2	2-1	882.26	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	2	10	4	/	8
德2	2-2	882.55	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	1	5	38	/	2
德2	2-3	902.11	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	1	10	3	7	20
德2	2-4	902.46	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	15	1	/	10
德2	2-5	903.81	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	18	2	/	12
德2	2-6	908.66	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	1	13	1	18	15
德2	2-7	909.81	伊敏组一段	沉凝灰岩#	/	/	5	/	65	4
德2	2-8	910.68	大磨拐河组二段	沉凝灰岩	0.1	1	18	1	1	10
德2	2-9	911.98	大磨拐河组二段	沉凝灰岩	/	/	15	/	5	10
德2	2-10	912.38	大磨拐河组二段	沉凝灰岩	/	/	15	4	5	10
德6	6-1	929.25	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	12	/	3	18
德6	6-2	929.7	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	20	2	2	15
德6	6-3	930.1	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	20	5	2	18
德6	6-4	930.4	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.5	/	20	2	/	15
德6	6-5	931.35	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	22	2	/	25
德6	6-6	931.7	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	1	18	3	3	15
德6	6-7	933	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	1	20	3	1	20
德6	6-8	933.6	伊敏组一段	沉凝灰岩	/	/	15	5	10	10
德6	6-9	941.1	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.5	/	14	2	1	10
德6	6-10	941.4	伊敏组一段	沉凝灰岩	0.1	2	25	5	3	10

注: 2-7号样品被自生碳酸盐交代十分严重,据上下层位推测为沉凝灰岩#

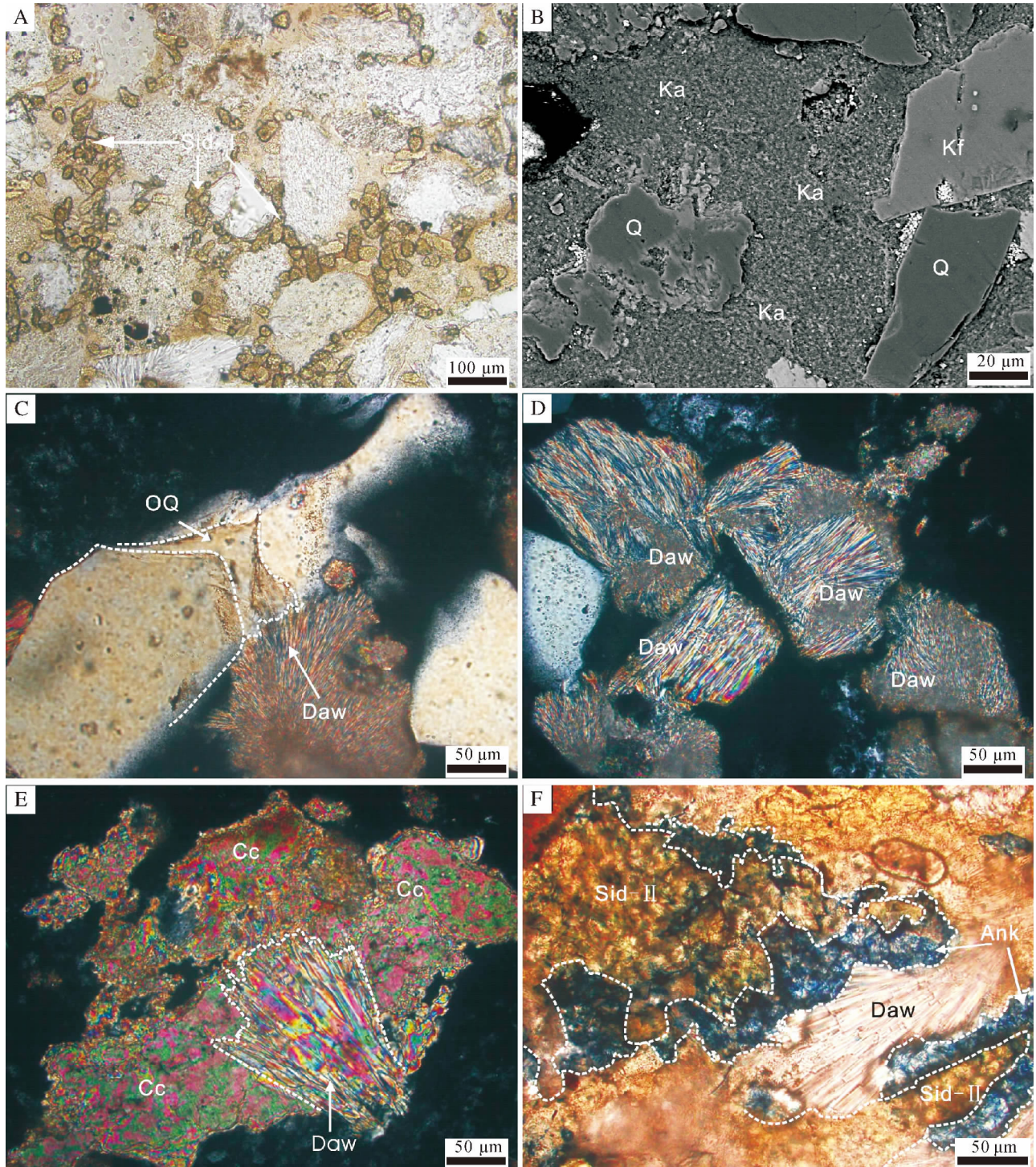


图3 含片钠铝石沉凝灰岩内自生矿物及共生关系典型照片

(a) 菱铁矿-I (Sid-I) 分布在孔隙物中(德2井 910.68 m, 大磨拐河组); (b) 隐晶质高岭石基质 (Ka) (德2井 911.98 m, 大磨拐河组, 背散射照片); (c) 石英次生加大(OQ) 被片钠铝石(Daw) 交代(德6井 910.68 m, 伊敏组); (d) 片钠铝石完全交代颗粒(德6井 929.25 m, 伊敏组); (e) 片钠铝石被方解石(Cc) 交代(德2井 910.68 m, 大磨拐河组); (f) 片钠铝石被铁白云石(蓝色)(Ank) 交代, 铁白云石被菱铁矿-II (Sid-II) 交代(德6井 931.7 m, 伊敏组, 染色薄片)

Fig. 3 Typical micrographs of authigenic minerals and paragenetic relationship in dawsonite-bearing tuffite

3.2.3 方解石

方解石分布局限,且含量很低(1%~2%)(表2)。在茜素红—S和铁氰化钾混合溶液染色薄片,方解石呈粉红色。方解石为粗晶(50~300 μm)一嵌晶结构,呈补丁状随机分布。在呈补丁状分布的方解石中,依稀可见残留的碎屑颗粒,甚至几乎完整地包裹片钠铝石集合体(图3e),说明其形成晚于片钠铝石。

3.2.4 铁白云石

铁白云石发育于绝大部分样品中,其含量介于1%~6%,个别高达38%(表2)。在偏光显微镜下,铁白云石与方解石难以区分。在茜素红—S和铁氰化钾混合溶液染色薄片,铁白云石呈蓝色(图3f),而方解石呈粉色,二者极易区分。铁白云石一般充填于压实以后和其他自生矿物充填沉淀后剩余的不规则孔隙空间,并且观察到铁白云石交代片钠铝石和被菱铁矿Ⅱ交代(图3f)的现象,暗示其形成时间晚于片钠铝石而早于菱铁矿Ⅱ。

3.2.5 菱铁矿

在所研究的样品中,2/3发育菱铁矿。菱铁矿的含量相差悬殊,最低为1%,最高达65%(表2)。按

照产状和粒度,菱铁矿可分为菱铁矿Ⅰ和菱铁矿Ⅱ。菱铁矿Ⅰ为微晶结构(20~60 μm),呈菱形,在单偏光下呈褐色、浅褐色,高突起;在正交偏光镜下为高级白干涉色。在茜素红—S和铁氰化钾混合溶液染色薄片,菱铁矿不着色。菱铁矿Ⅰ毫无例外地分布于碎屑颗粒的边部,甚至分布于碎屑颗粒紧密接触处,说明其形成早于机械压实作用(图3a)。菱铁矿Ⅱ为粗晶结构(100~500 μm),除了具有菱铁矿的所有特征外,菱铁矿Ⅱ以充填孔隙和交代铁白云石和片钠铝石(图3f)为特征,说明其形成晚于片钠铝石和铁白云石。

3.2.6 黏土矿物

根据样品中<2 μm部分的X—射线衍射分析结果(表3),含片钠铝石岩屑砂岩中的黏土矿物主要为高岭石(81%~94%),其次为伊利石/蒙皂石混层(6%~11%)和伊利石(8%~19%),伊利石/蒙皂石混层比为5%。高岭石表现为微晶结构,以集合体形式充填于孔隙空间(图3b)。在单偏光镜下呈淡黄色,在正交偏光镜下依稀可见书页状结构。在扫描电镜下,高岭石几乎全部呈他形形貌,说明高岭石普遍遭受强烈的溶蚀、溶解作用。

表3 含片钠铝石沉凝灰岩相对黏土含量

Table 3 Relative clay content of dawsonite-bearing tuffite

井号	样号	井深/m	层位	黏土矿物相对含量/%			混层比/(%S)	
				I/S	I	K	I/S	
德2	2-1	882.26	伊敏组一段	11	/	89	5	
德2	2-2	882.55	伊敏组一段	6	/	94	5	
德2	2-3	902.11	伊敏组一段	9	/	91	5	
德2	2-4	902.46	伊敏组一段	8	/	92	5	
德2	2-5	903.81	伊敏组一段	8	/	92	5	
德2	2-6	908.66	伊敏组一段	9	/	91	5	
德2	2-7	909.81	伊敏组一段	9	/	91	5	
德2	2-8	910.68	大磨拐河组二段	8	/	92	5	
德2	2-9	911.98	大磨拐河组二段	8	/	92	5	
德2	2-10	912.38	大磨拐河组二段	8	/	92	5	
德6	6-1	929.25	伊敏组一段	/	12	88	/	
德6	6-2	929.7	伊敏组一段	/	14	86	/	
德6	6-3	930.1	伊敏组一段	/	19	81	/	
德6	6-4	930.4	伊敏组一段	/	16	84	/	
德6	6-5	931.35	伊敏组一段	/	13	87	/	
德6	6-6	931.7	伊敏组一段	/	11	89	/	
德6	6-7	933	伊敏组一段	/	12	88	/	
德6	6-8	933.6	伊敏组一段	/	12	88	/	
德6	6-9	941.1	伊敏组一段	/	10	90	/	
德6	6-10	941.4	伊敏组一段	/	8	92	/	

3.2.7 沥青

研究样品中有 14 个样品发育有沥青残留,含量 1%~5% 不等。沥青或是残留于片钠铝石集合体外缘或晶间缝中,或是充填于填隙物裂隙中。观察到沥青粘附于菱铁矿 II 边缘或者充填其晶间缝中,表明沥青沉淀晚于菱铁矿 II。

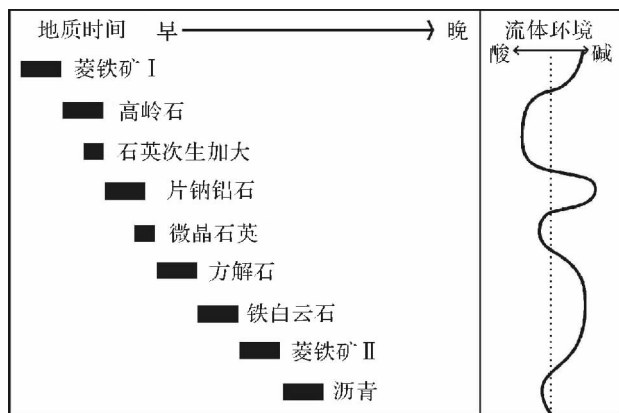


图4 含片钠铝石沉凝灰岩的成岩共生序列

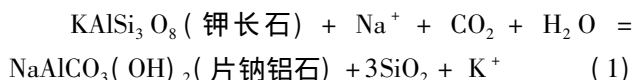
Fig 4 Paragenetic sequence of dawsonite-bearing tuffite

4 讨论

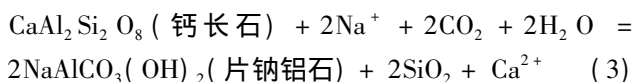
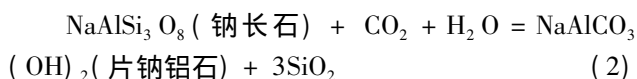
片钠铝石在岩层中的富集发育代表该地区的一段沉积成岩过程中的成岩流体及其与岩石的相互作用达到了片钠铝石的生成条件。片钠铝石是一种在高 CO_2 分压条件下热力学稳定的碳酸盐矿物^[30]。在地质背景中,片钠铝石主要分布于 CO_2 气藏储集砂岩或不含 CO_2 的一般砂岩中,前者以海拉尔盆地乌尔逊凹陷^[31]、莺歌海盆地^[32] 和美国 Springerville St. Johns CO_2 气田^[16] 为代表;后者以澳大利亚 BGS 盆地系^[17] 和松辽盆地南部红岗背斜^[33,34] 为代表。通过研究片钠铝石碳同位素及相应 CO_2 气藏的碳同位素表明,地质背景中形成片钠铝石的 CO_2 绝大部分为幔源—岩浆成因^[15,17,31,34],并且已证实其与气藏中的 CO_2 具有相同的“碳”来源,甚至不含 CO_2 的一般砂岩中的片钠铝石也往往与邻近气藏中的 CO_2 具有相同的“碳”来源^[34,35],发现片钠铝石而尚未发现 CO_2 气藏的地区,可能由于片钠铝石和其它碳酸岩矿物的形成消耗了 CO_2 ,或由于构造因素 CO_2 短暂聚集后逸散了。虽然在贝尔凹陷目前尚未钻遇 CO_2 ,但是,值得注意的是,在邻近的乌尔逊凹陷已发现 4 个 CO_2 气藏^[35],在赋存 CO_2 气的层段中也识别出较多的片钠铝石^[31],并且已证实形成片钠铝石的 CO_2 与气藏中的 CO_2 均

为幔源—岩浆来源。贝尔凹陷与乌尔逊凹陷在地理上相邻,并且经历了相同的构造演化^[36],显然,贝尔凹陷中的片钠铝石的形成也应该与幔源—岩浆成因 CO_2 有关。

与国内外地质实例中片钠铝石充填孔隙为主的产状不同的是,贝尔凹陷沉凝灰岩中的片钠铝石,以交代颗粒或形成交代假象为主,这一特征为研究片钠铝石“前体物质”提供了契机。“前体物质”(precursor)常用于材料化学、生物化学等学科中,指参与化学反应并生成其它化合物的物质。样品中片钠铝石交代的物质已识辨出长石、石英、岩屑和高岭石基质。钾长石被片钠铝石轻微—强烈交代(图 2g、h)的现象十分普遍,证明钾长石为片钠铝石的主要前体矿物,在 CO_2 参与的流体下生成片钠铝石的反应式^[37]如下:



火山碎屑岩中晶屑成分一般为石英、钾长石,并且或多或少的存在斜长石晶屑^[38,39],而在研究样品的薄片、扫描电镜下均未发现斜长石残留,考虑到斜长石更易溶蚀溶解特性^[40,41],且斜长石由于直接为片钠铝石提供 Na 和 Al 离子而易于被片钠铝石交代^[42,43],因此不排除样品中被完全交代的颗粒中有斜长石的存在。钠长石和钙长石在 CO_2 参与下生成片钠铝石的反应式^[44]如下:



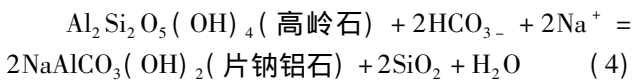
反应 (1) (2) (3) 中均有 SiO_2 的析出,暗示样品中观察到的微晶石英可能为长石转化为片钠铝石的产物之一。

片钠铝石交代长英质岩屑表明酸性火山岩岩屑也可以作为片钠铝石的“前体”物质。火山岩岩屑成分复杂,通常富含金属离子,本区发育的凝灰岩、流纹岩岩屑为长英质成分,其内的长石等矿物可以为片钠铝石提供充足的 Al 来源,若为含钠长石组成则可以结合流体中 HCO_3^- 离子而直接形成片钠铝石。

研究样品内石英颗粒被片钠铝石轻微—强烈交代(图 2),石英在成分上对片钠铝石没有贡献,应为碱性流体环境下促发的硅质溶解,同时片钠铝石沉淀,占据了原石英颗粒的晶型和空间,并随着石英溶解的进行不断从颗粒边部向中间推进进行,表现为轻

微交代到强烈交代,直至完全交代。此时的交代机制与石英被方解石交代的机制相似^[45]。

片钠铝石交代高岭石基质表明高岭石也是片钠铝石的“前体”矿物之一。扫描电镜下高岭石颗粒边缘多有溶蚀现象,证实其受到碱性的片钠铝石成岩流体的影响。Limantseva等^[46]通过热力学计算认为在高CO₂分压条件下,高岭石能够结合流体中的钠离子,生成片钠铝石。高岭石转化为片钠铝石的反应式可以写为:



综上所述,在沉凝灰岩中,长石、高岭石可以直接为片钠铝石提供全部或部分金属离子而成为片钠铝石的“前体”矿物。岩屑成分较为复杂,可能提供Na、Al来源,也有可能和石英颗粒一样,是由于在强碱环境下发生了部分溶蚀溶解而被新生成片钠铝石占据空间,发生了交代现象。

铁白云石及菱铁矿形成于片钠铝石之后。片钠铝石的大量发育消耗成岩流体中的HCO₃⁻及Na、Al离子,降低了CO₂分压及相应金属离子浓度,直至环境条件或溶液离子浓度不足以继续沉淀片钠铝石,同时Ca、Mg、Fe离子浓度相对较高而沉淀为铁白云石,铁白云石可以直接从成岩流体中获取所需离子而结晶,产状表现为充填孔隙,或从片钠铝石中获取碳来源,表现为交代片钠铝石。菱铁矿Ⅱ大量形成于铁白云石之后,表明成岩流体进一步变化为富Fe贫Ca、Mg,且菱铁矿大面积交代铁白云石,表明溶液中的Fe可以直接置换铁白云石的Ca、Mg而转变为FeCO₃。在也门盆地的研究中Worden^[15]也识别出相似的共生序列,并且认为由铁白云石到菱铁矿的转化为铁离子不断增多和成岩温度不断升高的过程产物,铁离子来源于碎屑颗粒和黏土矿物。本地区未发现白云石而铁白云石和菱铁矿大量发育表明成岩过程中铁离子充足,火山物质在成岩过程中发生溶蚀溶解是大量铁离子的最主要来源保证。

同一沉积盆地内乌尔逊凹陷含片钠铝石砂岩中的自生矿物种类与研究区相比^[47]缺少菱铁矿和方解石,且片钠铝石(4%~22%)及铁白云石(1%~12%)在含量上相对较低,乌尔逊凹陷整体碳酸岩胶结物含量、种类少于贝尔凹陷,主要原因可能有两个,一是沉积成岩过程中碳来源不足;二是金属物质来源不足。由于乌尔逊凹陷内已发现有CO₂气井,且与片钠铝石碳来源相同,表明CO₂在该地区大量充注并较

好的存留,因此第一个原因可能性较小;金属离子物质来源不足,尤其是Ca、Mg、Fe离子浓度较低是乌尔逊凹陷缺失菱铁矿及方解石的主要原因,而贝尔凹陷沉凝灰岩相较于乌尔逊凹陷的岩屑长石砂岩和长石砂岩更容易发生溶蚀溶解和释放大量的金属离子可以解释这一现象。两个地区在相同自生矿物的共生序列上,仅微晶石英的共生序列位置有较大差别,由于微晶石英颗粒很小(通常为几微米)且产状没有明显特征,不易判断其准确共生序列位置。乌尔逊凹陷根据微晶石英、高岭石和石英次生加大共存于同一孔隙判断三种自生矿物为同一时期产物,而贝尔凹陷根据片钠铝石大量交代各种颗粒的反应式中均有二氧化硅的释放认为微晶石英为片钠铝石之后或同期产物。

与国内外砂岩层内发育片钠铝石的含量相比,贝尔凹陷沉凝灰岩中片钠铝石的含量明显较高。澳大利亚BGS盆地岩屑砂岩中片钠铝石平均含量为3.5%,最高达13.4%^[17];也门盆地岩屑砂岩、长石岩屑砂岩中片钠铝石含量最高达8%^[15];美国Springer-ville-St. Johns地区22-X1 State井内粉砂岩中片钠铝石含量为1%~17%^[16];松辽盆地南部红岗背斜长石岩屑砂岩和岩屑长石砂岩中片钠铝石含量为1%~17%^[33],而贝尔凹陷内沉凝灰岩中片钠铝石含量为5%~25%,平均达到15.5%,表明贝尔凹陷的沉凝灰岩有优于砂岩层的CO₂矿物捕获能力。同样的,阿根廷San Jorge盆地凝灰岩中报道片钠铝石含量为3.3%~38.9%^[18],蒙古塔木察格盆地火山碎屑岩中发育的片钠铝石含量大多在10%~23%之间^[20],均高于砂岩中的片钠铝石含量,表明火山碎屑岩具有较好的CO₂矿物捕获能力,是理想的CO₂注入目的岩层。

5 结论

(1) 研究样品内发育片钠铝石的宿主岩石类型为沉凝灰岩。火山物质包括石英晶屑、长石晶屑、岩屑及基质,基质成分主要为火山灰水解的高岭石。

(2) 自生矿物以碳酸盐为主,主要为片钠铝石、铁白云石、菱铁矿和高岭石,其次为方解石、石英次生加大和微晶石英。成岩共生关系为菱铁矿Ⅰ→高岭石、石英次生加大→片钠铝石、微晶石英→方解石→铁白云石→菱铁矿Ⅱ→沥青。

(3) 片钠铝石含量高达25%,高于其它地区砂岩中片钠铝石的含量,证明沉凝灰岩具有较好的CO₂矿物捕获能力。片钠铝石以交代颗粒为特征,轻微一

强烈—完全交代长石颗粒现象十分普遍,长石是片钠铝石最主要的“前体”矿物。片钠铝石也可以从胶结物或火山岩岩屑中获取金属离子物质来源,表现为交代高岭石胶结物和岩屑。

参考文献 (References)

- IPCC, Metz B, Davidson O, de Coninck H *et al.* IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage [C]. New York: Cambridge University Press, 2005: 431-442
- IPCC. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [C]. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007: 1-104
- Gunter W D, Perkins E H, McCann T G. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity [J]. *Energy Conversion and Management*, 1993, 34: 941-948
- Oelkers E H, Cole D R. Carbon dioxide sequestration: a solution to a global problem [J]. *Elements*, 2008, 4: 305-310
- Oelkers E H, Gislason S R, Matter J. Mineral carbonation of CO₂ [J]. *Elements*, 2008, 4: 333-337
- Gislason S R, Wolff-Boenisch D, Stefansson A, *et al.* Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(3): 537-545
- Pettijohn F J. *Sedimentary Rocks (Third edition)* [M]. New York: Harper and Row, 1975: 1-268
- Blockley S P E, Pyne-ODonnella S D F, Lowe J J, *et al.* A new and less destructive laboratory procedure for the physical separation of distal glass tephra shards from sediments [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2005, 24: 1952-1960
- White A F, Claassen H C, Benson L V. The effect of dissolution of volcanic glass on the water chemistry in a tuffaceous aquifer, Rainer Mesa, Nevada [C]. US Geology Survey, Water-Supply Paper, 1980: 1535-1557.
- 王建伟, 鲍志东, 陈孟晋, 等. 砂岩中的凝灰质填隙物分异特征及其对油气储集空间影响 [J]. *地质科学*, 2005, 40(3): 429-438 [Wang Jianwei, Bao Zhidong, Chen Mengjin, *et al.* Differentiation of sandstones tuff fillings and its effect on porosity: An example from the Paleozoic sandstones in Northwestern Ordos [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2005, 40(3): 429-438]
- Haszeldine R S, Quinn O, England G, *et al.* Natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a United Kingdom Perspective [J]. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, 2005, 60(1): 33-49
- Stevens S H, Pearce J M, Rigg A A J. Natural analogs for geologic storage of CO₂: An Integrated global research program [C]// Conference Proceedings CD, 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, D C, 2001
- Xu T F, Apps J A, Pruess K. Numerical simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep aquifers [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 917-936
- Liu L H, Yuko Suto, Greg Bignal, *et al.* CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44: 1399-1410
- Worden R H. Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO₂ storage for greenhouse gas reduction [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2006, 23: 61-77
- Moore J, Adams M, Allis R, *et al.* Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: an example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, USA [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217: 365-385
- Baker J C, Bai G P, Hamilton P J, *et al.* Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunndah-Sydney basin system, eastern Australia [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1995, A65(3): 522-530
- Zalba P E, Conconi M S, Morosi M, *et al.* Dawsonite in tuffs and litharenites of the Cerro Castano Member, Cerro Barcino Formation, Chubut Group (Cenomanian), Los Altares, Patagonia, Argentina [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2011, 49: 503-520
- Hay R L. Zeolite weathering in Olduvai gorge, Tanganyik [J]. *Bulletin of Geological Society of America*, 1963, 74: 1281-1286
- 董林森, 刘立, 张革, 等. 火山碎屑岩对 CO₂ 的矿物捕获能力 [J]. *沉积学报*, 2010, 28(3): 572-577 [Dong Linsen, Liu Li, Zhang Ge, *et al.* The mineral trapping of CO₂ for pyroclastic rocks [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2010, 28(3): 572-577]
- 董林森, 刘立, 蒙启安, 等. 蒙古国塔木察格盆地塔南凹陷铜钵庙组火山碎屑岩中片钠铝石胶结物的成因 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2011, 41(2): 421-431 [Dong Linsen, Liu Li, Meng Qian, *et al.* Generation of dawsonite cement of pyroclastic rocks in Tongbomiao Formation in Tanan Sag of Tamsag Basin in Mongolia [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2011, 41(2): 421-431]
- 蒙启安, 刘立, 曲希玉, 等. 贝尔凹陷与塔南凹陷下白垩统铜钵庙组—南屯组油气储层特征及孔隙度控制作用 [J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2010, 40(6): 1232-1240 [Meng Qian, Liu Li, Qu Xiyu, *et al.* Reservoir characteristics and processes controlling porosity in Tongbomiao Nantun Formation from Beier Depression, China and from Tanan Depression, Mongolia [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2010, 40(6): 1232-1240]
- 杨婷, 王建新, 王璞, 等. 贝尔凹陷贝西地区南屯组沉积相特征 [J]. *新疆石油地质*, 2010, 31(2): 146-149 [Yang Ting, Wang Jianxin, Wang Pu, *et al.* Sedimentary facies of Nantun Formation in Beixi Area of Beier Sag [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2010, 31(2): 146-149]
- Zinkemagel U. Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology [G]. *Contribution to Sedimentology*, No. 8, Printed in Germany, 1978
- 张本琪, 余宏忠, 姜在兴, 等. 应用阴极发光技术研究母岩性质及成岩环境 [J]. *石油勘探与开发*, 2003, 30(3): 117-120 [Zhang Benqi, Yu Hongzhong, Jiang Zaixing, *et al.* Characteristics

- and diagenetic environments of source rocks by cathodoluminescence [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2003, 30(3): 117-120]
- 26 肖莹莹,樊太亮,王宏语. 贝尔凹陷苏德尔特构造带南屯组火山碎屑沉积岩储层特征及成岩作用研究[J]. *沉积与特提斯地质*, 2011, 31(2): 91-98 [Xiao Yingying, Fan Tai liang, Wang Hongyu. Characteristics and diagenesis of the volcanoclastic rock reservoirs from the Nantun Formation within the Sudert structural zone in the Buir depression [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2011, 31(2): 91-98]
- 27 冯宝华. 我国北方石炭—二叠纪火山灰沉积水解改造而成的高岭岩[J]. *沉积学报*, 1989, 7(1): 101-108 [Feng Baohua. Carboniferous-Permian tonsteins formed by hydrolytic reformation of volcanic ash sediments in Northern China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1989, 7(1): 101-108]
- 28 张慧,周安朝,郭敏泰,等. 沉积环境对降落火山灰蚀变作用的影响——以大青山晚古生代煤系为例[J]. *沉积学报*, 2000, 18(4): 515-520 [Zhang Hui, Zhou Anchao, Guo Mintai, et al. The effect of depositional setting on alteration of landing Ash [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(4): 515-520]
- 29 李兆霖,王碧香,王松产,等. 火山碎屑岩及其鉴别[C]//中国地质科学院地质研究所刊(7), 1983 [Li Zhaonai, Wang Bixiang, Wang Songchan, et al. The volcanoclastic rock and their identification [C]//Bulletin of Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences(7), 1983]
- 30 Hellevang H, Aagaard P, Oelkers E H, et al. Can dawsonite permanently trap CO₂? [J]. *Environment Science and Technology* 2005, 39: 8281-8287
- 31 徐衍彬,陈平,徐永成. 海拉尔盆地碳钠铝石分布与油气的关系[J]. *石油与天然气地质*, 1994, 15(4): 322-327 [Xu Yanbin, Chen Ping, Xu Yongcheng. NaAlCO₃(OH)₂ Distribution and its relationship with oil and gas in Hailer Basin [J]. *Oil and Gas Geology*, 1994, 15(4): 322-327]
- 32 孙玉梅,郭迺熾,王彦,等. 莺—琼气区天然气主气源及注入史分析[J]. *中国海上油气: 地质*, 2000, 14(4): 240-247 [Sun Yumei, Guo Naiyan, Wang Yan, et al. Main gas sources and gas charge history in Yinggehai-Qiongdongnan region [J]. *China Offshore Oil and Gas Geology*, 2000, 14(4): 240-247]
- 33 刘立,刘娜,周冰,等. 松辽盆地南部红岗背斜幔源—岩浆成因CO₂大规模泄露的岩石学记录[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2011, 41(2): 411-420 [Liu Li, Liu Na, Zhou Bing, et al. Petrological recording of mantle-magmatic CO₂ leakage on a large-scale in Honggang Anticline, Southern Songliao Basin [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2011, 41(2): 411-420]
- 34 刘立,侯启军,刘娜,等. 松辽盆地南部幔源CO₂与油气充注时序——来自含片钠铝石砂岩的证据[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 54(32): 873-881 [Liu Li, Hou Qijun, Liu Na, et al. Charging time sequence of mantle CO₂ and hydrocarbon in southern Songliao Basin: An evidence from dawsonite-bearing sandstones [J]. *Oil and Gas Geology*, 2011, 54(32): 873-881]
- 35 王江,张宏,林东成. 海拉尔盆地乌尔逊含氮CO₂气藏勘探前景[J]. *天然气工业*, 2002, 22(4): 109-111 [Wang Jiang, Zhang Hong, Lin Dongcheng. Exploration prospect of CO₂ gas reservoir contained helium in Wuerxun Depression, Hailer Basin [J]. *Natural Gas Industry*, 2002, 22(4): 109-111]
- 36 张帆. 海拉尔盆地构造特征与构造演化[D]. 长春: 吉林大学地球科学学院, 2007: 1-103 [Zhang Fan. The structural character and tectonic evolution of Hailer Basin [D]. Changchun: College of Earth Science, Jilin University, 2007: 1-103]
- 37 Johnson J W, Nitao J J, Steefel C I, et al. Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration in saline aquifers: the influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural, solubility, and mineral trapping during prograde and retrograde sequestration [R]. *The First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, 2001.
- 38 路凤香,桑隆康. 岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 2006: 1-399 [Lu Fengxiang, Sang Longkang. *Petrology* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006: 1-399]
- 39 常丽华,曹林,高福红. 火成岩鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 2009: 1-150 [Chang Lihua, Cao Lin, Gao Fuhong. *Igneous Rock Identification Manual* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009: 1-150]
- 40 Chou L, Wollast R. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite [J]. *America Journey Science*, 1985, 285: 963-993
- 41 Huang W L, Longo J M. The effect of organics on feldspar dissolution and the development of secondary porosity [J]. *Chemical Geology*, 1992, 98: 271-292
- 42 刘娜,刘立,杨会东,等. 松辽盆地南部片钠铝石形成与碎屑长石的成因联系[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2011, 41(1): 54-63 [Liu Na, Liu Li, Yang Huidong, et al. Genetic relationship between dawsonite and clastic feldspar in southern part of Songliao Basin [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2011, 41(1): 54-63]
- 43 Zerai B, Saylor B Z, Matisoff G. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 223-240
- 44 Ryzhenko B N. Genesis of dawsonite mineralization: thermodynamic analysis and alternatives [J]. *Geochemistry International*, 2006, 44(8): 835-840
- 45 Walker T R. Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic silica in sedimentary rocks [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1960, 71: 145-152
- 46 Limantseva O A, Makhnach A A, Ryzhenko B N et al. Formation of dawsonite mineralization at the Zaozernyi Deposit, Belarus [J]. *Geochemistry International*, 2008, 46: 62-76
- 47 高玉巧,刘立,曲希玉,等. 海拉尔盆地乌尔逊凹陷与松辽盆地孤店CO₂气田含片钠铝石砂岩的岩石学特征[J]. *古地理学报*, 2008, 10(2): 111-123 [Gao Yuqiao, Liu Li, Qu Xiyu, et al. Petrologic characteristics of dawsonite-bearing sandstones in Wuerxun Sag of Hailer Basin and Gudian CO₂ Gasfield in Songliao Basin [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2008, 10(2): 111-123]

Diagenesis of Dawsonite-bearing Tuffite in Beier Sag , Hailar Basin

ZHOU Bing¹ ZHU De-feng² LI Chun-bai² LIU Li¹ ZHAO Shuang¹
MENG Fan-qi¹ MING Xiao-ran¹

(1. College of Earth Science , Jilin University , Changchun 130061;

2. Research Institute of Exploration and Development , Daqing Oil field Inc. Daqing , Heilongjiang 163712)

Abstract: The dawsonite-bearing pyroclastic rock from Damoguaihe-Yimin Formation in Beier Sag of Hailar Basin was taken as the research object. Polarization microscope , Scanning Electron Microscope , Energy Disperse Spectroscopy , alizarin red-S staining , Cathode Luminescence and X-ray Diffractometer are used in this research to study its rock type , types of authigenic minerals and paragenetic sequences. It is ascertained that the host rock type of dawsonite is tuffite and carbonates are the main authigenic mineral such as dawsonite , ankerite and siderite. Content of dawsonite is up to 25%. The paragenetic sequence is shown as siderite I → kaolinite , overgrowth quartz → dawsonite → microcrystal-line quartz → calcite → ankerite → siderite II → bitumen. Dawsonite is characterized by replacing feldspar , quartz , debris and kaolinite matrix , which is different from pore-filling dawsonite found in other field , implicating that these mass in tuffite could provide origin of metal ions , and reacting with diagenetic fluid under the participation of CO₂ which results in precipitation of dawsonite. Large amount of carbonates (15% ~ 44%) developed proves that pyroclastic rock owns a relatively well capacity of CO₂ fixation.

Key words: pyroclastic rock; dawsonite; diagenesis; Beier Depression