塔里木盆地深层碳酸盐岩中稀有气体同位素组成

周世新 叶先仁

(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, 兰州 730000. E-mail: jctuo@ns.lzb.ac.cn)

摘要 通过分步加热法, 对塔参 1 井的深层碳酸盐岩中不同赋存形式的稀有气体(He, Ne, Ar, Kr)丰度和同位素特征进行了研究. 从稀有气体的分布模式看, 富集重稀有气体而 ^{20}Ne 相对亏损, 该分布模式属 I 型, 与常见的地下水、天然气和沉积岩的模式一致. 深层碳酸盐岩中低温步(300~700℃)和大部分样品高温步(1100~1500℃)的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值与该区域同层位天然气中稀有气体的比值相近, 表明它们可能有同一来源, 都几乎不含有幔源挥发分, 反映出陆地壳源放射性同位素的特点, 这反映出塔中古隆起的相对稳定性. 而中、晚奥陶世碳酸盐岩高温步(1100℃)的 He-Ar 同位素的特征, 表明有幔源挥发分混入, 这可能与沉积成岩过程中有火山物质的输入有关. 寒武系源岩中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值略高于奥陶系, 反映出 ^{40}Ar 的年代积累效应; 源岩中不同赋存状态的 Ar 同位素比值差别较大, $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 和 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值都表现出高温步明显高于低温步.

关键词 塔里木盆地 塔参 1 井 碳酸盐岩 稀有气体

稀有气体是化学性质相对惰性的元素, 其化学组成和同位素丰度不受化学反应的干扰, 因此稀有气体的研究, 可以提供其来源信息^[1]. 沉积过程中稀有气体的组成特征主要与溶解、吸着和核反应等物理过程有关^[2]. 地球中各层圈中稀有气体的分布差异, 为进行气源对比提供了基础. 沉积过程中稀有气体的分布, 是人们了解地幔向大气脱气的重要环节. 沉积盆地天然气中稀有气体的研究工作开展较早, 其分布形式和同位素特征已成为追索源岩的重要手段之一^[2,3]. 同时, 稀有气体同位素特征还能不同程度地反映盆地的形成机制^[4], 及其所处大地构造环境^[3]. 沉积岩形成过程中, 有可能俘获古大气的稀有气体, 为了研究古大气及陆地上挥发分的演化, 对源岩中不同赋存形式的稀有气体的研究是非常必要的, 这方面的研究主要针对不同时代燧石展开^[5,6]. 受实验条件的限制, 从富含挥发分的沉积岩样品中分离出惰性气体是非常困难的, 这一方面的研究也相对较少, 不同类型沉积岩中的稀有气体的分布和同位素研究缺乏系统性, 尤其是对于广泛分布的化学沉积碳酸盐岩的研究更为稀少, 仅有个别研究针对幔源火成碳酸岩开展了研究^[7].

塔里木盆地寒武和奥陶系碳酸盐岩, 经荧光显微镜下研究发现, 存在一定数量的烃类气体包裹体, 多数研究者认为它们是重要的成烃母质, 对于这些包裹体中的与烃类气体伴生的稀有气体的研究, 将有助于进行天然气的气源对比研究. 尚未见有对沉

积碳酸盐岩中不同赋存形式的稀有气体的研究. 本研究使用 MM-5400 质谱计, 通过对固体样品进行分步加热和质谱法, 测定了塔里木盆地塔中古生代不同层位样品中不同赋存形式稀有气体的元素丰度和同位素组成特征, 这对于探讨该地区天然气成因, 以及古大气稀有气体组成等地质问题的研究都具有十分重要的意义.

1 样品及实验方法

本文所用的研究样品均为塔里木盆地塔参 1 井深层岩芯样品, 其钻探深度为 7200 m, 该井完钻时钻及火山岩体. 本研究对该井深层 3 个不同的深度段碳酸盐岩进行了研究, 其样品的基本地球化学特征见表 1, 选取新鲜样品碎至 24~60 目. 碳酸盐岩中有有机质的赋存形式多样, 从碳酸盐岩气-液包裹体热爆实验和均一化温度的实验观察看, 不同温度段所释放的气体代表不同赋存形式的有机质, 一般认为 150℃前释放的烃类主要代表吸附有机质; 350℃前释放的烃类主要代表包裹体有机质; 大于 700℃释放的烃类代表了晶包有机质. 因此不同温度段释放的稀有气体, 也应代表了不同赋存形式的稀有气体.

表 1 塔参 1 井样品基本地球化学特征						
样号	层位	井深/m	样重/g	TOC/%	R_o /%	岩性
9906	O ₂₊₃	5713.7	1.137	0.12	1.3	深灰色云岩
9907	O ₁	6417.8	1.131	0.26	1.5	灰岩
9908	O ₂	7117.74~7131.25	1.125	0.07	1.9	灰岩

稀有气体分析所用的仪器为英国产 MM5400 磁偏转静态真空质谱计. 该质谱计主要由熔样系统、气体处理系统、质谱计主机和电控系统等组成. 在实验前先将热解炉加热到 1800℃去气. 在对样品进行分步加热处理前, 将样品放入全不锈钢高真空熔样系统中, 密闭抽真空, 待真空压力小于 1×10^{-5} Pa 时, 用外加热器加热到 130~150℃, 将样品表面的空气脱附抽走. 质谱计主机动态真空可达 4.0×10^{-8} Pa 以下, 处理系统的真空可达 5.0×10^{-7} Pa 以下. 主要采用了 300, 700, 1100 和 1500℃分段加热, 每个温度步加热时间 20 min, 每个温度点的误差 $\pm 10^\circ\text{C}$. 由于本项研究使用的样品都是碳酸盐岩样品, 因此在分步加热过程中, 产生了大量的 CO_2 气体, 为将 CO_2 等活性气体从系统中除去, 使用了加热温度为 800℃的 Ti 海绵炉净化系统. 然后根据稀有气体的凝固点的差异将其逐个分离, 将稀有气体送至静态真空质谱计进行丰度和同位素组成的测定. 质谱计 1600℃的热本底值为: $^4\text{He} \leq 3.0 \times 10^{-10}$, $^{20}\text{Ne} \leq 2.54 \times 10^{-10}$, $^{40}\text{Ar} \leq 1.75 \times 10^{-12}$, $^{84}\text{Kr} \leq 1.27 \times 10^{-12}$, $^{132}\text{Xe} \leq 7.03 \times 10^{-13}$ (单位均为 $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$). 在每个样品升温分析之前, 分析热空白值以用于校正. 为了校准惰性气体丰度和同位素组成, 还分析了空气标准, 采用“标准样-样品-标准样”的分析测试程序, 具体稀有气体仪器分析条件及详细的稀有气体分离、分析过程见文献[8].

2 结果与讨论

2.1 稀有气体丰度

从表 2 看, 不同层系样品中稀有气体丰度具有明显的差别, 轻稀有气体 ^4He 及 ^{20}Ne 总丰度特征表现出寒武系相对丰度较高, 而奥陶系中的相对丰度较低; 而 ^{40}Ar 和 ^{84}Kr 的总丰度则表现出下奥陶统丰度较高的特点. 从 3 个样品中稀有气体的分布情况看, 不同温度段稀有气体的释放量也有明显的差别, 稀有气体在温度步为 300~750℃时, 绝大部分都已释放出来, 而在高温步 1100~1500℃时释放的气体的相对丰度则较低. 比较低温步轻稀有气体(He 和 Ne)的释放情况可以发现, 所分析的碳酸盐岩样品都表现出 650~700℃时的丰度要高于 350℃时的丰度, 说明在碳酸盐岩早期成岩作用阶段俘获的轻稀有气体的数量要明显高于后期成岩改造过程所俘获的稀有气体.

图 1 为稀有气体元素丰度模式, $F(m)$ 定义为分馏因子, 其计算公式为

$$F(m) = ({}^m\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{样品}}/({}^m\text{X}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{大气}},$$

式中 ${}^m\text{X}$ 代表质量数为 m 的稀有气体同位素. 陆地上稀有气体的分布模式可以分为 3 种^[9], 其中类型 I 为 ^{20}Ne 亏损而 ^{84}Kr 和 ^{132}Xe 及 ^{36}Ar 相比相对富集, 这种模式通常存在于水、天然气和沉积岩中. 从本次所分析的碳酸盐岩样品看, 都表现出重稀有气体同位素富

表 2 碳酸盐岩中稀有气体丰度^{a)}

样品	层位	温度/℃	⁴ He(10 ⁻⁶)	²⁰ Ne(10 ⁻⁹)	⁴⁰ Ar(10 ⁻⁷)	⁸⁴ Kr(10 ⁻¹²)	⁴ He/ ⁴⁰ Ar	⁴ He/ ²⁰ Ne
9906	O ₂₊₃	300	4.44	5.78	4.91	44.3	9.04	768
		700	15.9	12.5	4.88	26.1	32.6	1272
		1100	0.00608	—	1.23	2.32	0.049	—
		1500	0.00341	—	0.0754	2.11	0.45	—
		总计	20.35	18.28	11.10	74.83	18.3	1113
9907	O ₁	260	1.12	2.39	2.19	21.6	5.11	468
		350	0.00448	16.8	24	—	0.0018	—
		650	4.32	171	57.9	997	0.75	25.3
		750	0.759	22.6	12900	200000	0.00059	—
		1100	0.0017	9.74	1.47	1.49	0.012	—
		1500	—	—	—	—	—	—
		总计	6.21	222.53	12985.56	201020.09	0.0048	27.9
9901	Є ₁	300	3.71	33.9	36.4	271	1.02	110
		700	50.6	239	58.4	44.7	0.87	211.7
		1100	0.099	3.96	48.1	23.6	0.02	—
		1500	0.00197	—	6.5	6.39	0.003	—
		总计	54.41	276.86	149.4	345.69	3.64	196

a) He, Ne, Ar 和 Kr 的单位为 $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$ engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-4-313

图 1 塔里木盆地碳酸盐岩中稀有气体分布模式图

集,而Ne为亏损型,这表明碳酸盐岩中的稀有气体分布模式属于I型。这是由于在低温条件下,大气中稀有气体在水中溶解性质的不同而产生的分馏。在对塔里木盆地奥陶系中天然气进行研究时,也发现具有相同的分布模式^[2],反映出两者的稀有气体分配形成机制类似。地球上可以观察到的所有⁴He和⁴⁰Ar基本上是放射成因的,它们主要由源岩中有关元素(U,Th,Li,K)经自然核反应过程形成。⁴He/⁴⁰Ar作为天然物质中气体组分来源的判据,沉积层气体的⁴He/⁴⁰Ar的值较高(10~20),深部来源气体的⁴He/⁴⁰Ar值低。从所分析样品的比值看,中、上奥陶统的⁴He/⁴⁰Ar较高,而下奥陶统和寒武系的样品的比值较低。这可能是由于岩石中释放原地产生的放射成因气体⁴He比⁴⁰Ar更容易^[10],因此时代古老的源岩其⁴He/⁴⁰Ar比值较小。

2.2 稀有气体同位素特征

³He/⁴He(R)是稀有气体研究中应用最为广泛的参数,⁴He主要由U和Th等放射衰变形成,而³He则主要由热核诱导反应⁶Li(α,n)³H及³H经β衰变形成³He。不同地质体中的³He/⁴He的比值具有明显不同的分布特征值,地幔物质的³He/⁴He较高,反映了地球原始成分³He富集,其R值为大气值R_a的8~10倍,R_a=1.386×10⁻⁶^[9];壳源He的³He/⁴He的值主要受控

于岩石中的放射性元素U,Th和Li的含量,其特征值一般小于大气值的0.04倍。从表3中不同温度段的R/R_a的比值看,其分布范围为0.0059~0.413。当温度为260,300和350℃时,此时释放的气体主要代表了气体包裹体的成分,是成岩作用后期及后生作用期间俘获的组分,其He同位素的分布特征值与壳源的该比值相近。据申建中^[1]对塔里木盆地塔中地区天然气的研究,其³He/⁴He的比值为(3.36~8.2)×10⁻⁸,对比气体包裹体中的该比值可以发现,两者同位素比值接近,反映它们可能有相同的气源。而当温度步为650,700,1100和1500℃时,主要代表赋存在晶格中的稀有气体,该温度段的He同位素比值被认为是更多地保留原始成岩作用中的气体组分。从表3可以看到不同时代的样品的He同位素比值不同,尤其值得注意的是中、上奥陶统样品中的该比值,当温度步为1100℃时R/R_a为0.413。有研究者将R/R_a值大于0.08时就解释为由放射成因和幔源He混合而成^[4]。由此看来,在中、晚奥陶世的碳酸盐岩成岩过程中有可能俘获了幔源的挥发组分。幔源He进入地壳的方式主要有两种,其一是局部的火山活动^[11];其二为通过与区域或局部构造活动有关的热流体上升^[4]。由于中、晚奥陶世碳酸盐岩中低温步以及其下伏地层的样品的各温步都为壳源He的特点,因此可以认为在塔中不存在连续高温流体作用,其高温步幔源He的特征可能是由于沉积成岩过程中有少量火山物质的输入。从塔里木盆地的演化看,也确实存在这种可能性。在中、晚奥陶世塔里木板块以极大的速度从南纬向北纬漂移,伴随着大规模的造陆运动及广泛的海底火山喷发,火山物质可能参与了沉积成岩作用。塔中深层碳酸盐岩中He同位素主要表现出壳源的特点,这对于塔里木盆地的天然气是由有机质演化形成提供了很好的佐证。同时,源岩中He的同位素组成也是其构造动力学的反映,塔里木盆地属西北压扭性次稳定区,中新生代以来构造活动相对稳定,盆地中的地温梯度低,火山、岩浆活动缺乏,因而缺乏地幔挥发分的混入。

从表3看,²⁰Ne/²²Ne的分布比较离散,大致可以分为两个区域,其中部分值接近大气值9.80,而另有部分值却表现出大于大气值的现象,这在其他地质

表 3 碳酸盐岩中 He 和 Ne 的气体同位素组成

样品号	温度/℃	³ He/ ⁴ He(×10 ⁻⁶)	R/R _a	²⁰ Ne/ ²² Ne	²¹ Ne/ ²² Ne
9906	300	0.0636±0.0020	0.0459	17.2±9.0	0.033±0.019
	700	0.0698±0.0014	0.0504	4.7±2.8	0.033±0.011
	1100	0.572±0.057	0.413	—	—
	1500	—	—	—	—
9907	260	0.0773±0.0017	0.0558	7.6±3.2	0.0414±0.0087
	350	—	—	—	—
	650	0.0806±0.0017	0.0582	10.69±0.39	0.0352±0.0013
	750	0.0797±0.0043	0.0575	21.3±5.3	0.0065±0.0014
	1100	—	—	12.68±0.31	0.0449±0.0015
	1500	—	—	—	—
9901	300	0.0082±0.0003	0.0059	11.0±2.7	0.0334±0.0050
	700	0.0810±0.0021	0.0584	18.4±5.9	0.0274±0.0078
	1100	0.0566±0.0072	0.0408	—	—
	1500	—	—	—	—
大气		1.386	1	9.80	0.0290

体中也是非常少见的. 这可能是由于分析碳酸盐岩样品中的 CO₂ 和 Ar 的含量较高, 干扰了实验中 ²⁰Ne 和 ²²Ne 的检测. 在地幔演化过程中, ²⁰Ne 和 ²²Ne 的产率较低, 原始太阳风型 ²⁰Ne/²²Ne 比值(13.6)可以认为基本不变, 而上、下地幔中的 Ne/U 比值的差异决定它们的 ²¹Ne/²²Ne 的不同. 同一样品不同温度步的该同位素的比值差别较大, 这可能反映了不同成岩阶段有不同来源 Ne 同位素的贡献. ²¹Ne/²²Ne 比值为 0.0274~0.0449, 与大气值 0.0290 相比较表现出 ²¹Ne 过剩的现象, 可能是由于核反应 ¹⁸O(α, n)²¹Ne 造成.

地球上的 ³⁶Ar 和 ³⁸Ar 是原始的, 而 ⁴⁰Ar 是 U, Th 和 K 放射性衰变的产物. 从图 2 和表 4 中可以看到,

图 2 碳酸盐岩中 Ar 同位素分布图

除去中、晚奥陶世样品 300 和 700℃时的 ³⁸Ar/³⁶Ar 值与大气值相近外, 其他样品的值均高于 0.1880 的大气值, 这可能与地壳中 ³⁵Cl(α, p)³⁸Ar 反应有关. 同一样品中 ³⁸Ar/³⁶Ar 的比值随着加热温度的不同而发生变化, 在温步为 1100 和 1500℃时的同位素值明显比低温步的值高. 研究样品的 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 在 350℃以下的低温步接近或略高于大气值 295.5, 而在高温步 1100 和 1500℃时, 3 个样品都表现出远大于大气值的特点. 从 Ar 同位素的比值特征看, 在中、低温步主要代表了捕获组分, 而高温步释放的为原始组分, 因此, 我们可以认为高温步气体份额中, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值可能保留有碳酸盐岩成岩过程古大气稀有气体的特征. 同 He 的同位素的壳、幔指示一致, ⁴⁰Ar/³⁶Ar 也主要反映了壳源 Ar 的特点. 塔里木盆地天然气中 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值分布范围为 482~2334, 其中, 塔中奥陶和石炭系储层中的 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 分布范围为 890~923^[12]. 所分析碳酸盐岩样品中、低温步释放的气体 Ar 同位素与天然气中 Ar 没有可比性, 而奥陶系样品高温步的 Ar 同位素比值与天然气的相近. 从高温步的该同位素的比值看, 寒武系的 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值要远高于奥陶系的该同位素比值, 这可能反映了 ⁴⁰Ar 的年代积累效应. 中、晚奥陶世样品高温步 Ar 同位素指示有幔源挥发分的混入, 其 ³⁸Ar/³⁶Ar 和 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值也有异常指示.

表 4 碳酸盐岩中 Ar 和 Kr 的气体同位素组成

样品	温度/℃	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	⁸² Kr/ ⁸⁴ Kr	⁸³ Kr/ ⁸⁴ Kr	⁸⁶ Kr/ ⁸⁴ Kr
9906	300	0.175 ± 0.014	309.7 ± 4.2	0.1704 ± 0.0044	0.1705 ± 0.0038	0.2971 ± 0.0037
	700	0.187 ± 0.020	480.6 ± 10.1	0.1860 ± 0.0035	0.1848 ± 0.0025	0.2893 ± 0.0039
	1100	0.351 ± 0.081	1332 ± 375	—	—	—
	1500	—	—	—	—	—
9907	260	0.1944 ± 0.0005	327.6 ± 1.3	0.1819 ± 0.0037	0.2271 ± 0.0027	0.3049 ± 0.0024
	350	—	—	—	—	—
	650	0.2075 ± 0.0007	295.6 ± 0.7	0.2100 ± 0.0042	0.1898 ± 0.0032	0.3046 ± 0.0029
	750	0.1999 ± 0.0012	292.5 ± 1.3	—	—	—
	1100	0.2012 ± 0.0026	734.1 ± 3.2	—	—	—
	1500	—	—	—	—	—
9901	300	0.1941 ± 0.0015	303.6 ± 0.5	0.1806 ± 0.0019	0.1911 ± 0.0012	0.2892 ± 0.0010
	700	0.191 ± 0.011	4370 ± 62	0.1877 ± 0.0030	0.1922 ± 0.0031	0.2851 ± 0.0025
	1100	0.299 ± 0.048	4880 ± 319	0.1683 ± 0.0044	0.1844 ± 0.0038	0.2675 ± 0.0040
	1500	0.2208 ± 0.0064	2991 ± 239	0.1647 ± 0.0050	0.2084 ± 0.0050	0.3319 ± 0.0062
大气		0.1880	295.5	0.2022	0.2014	0.3052

3 结论

(i) 通过对塔里木盆地深层碳酸盐岩的研究可以发现, 其各种赋存形式的稀有气体分布模式为 I 型, 表现出 Ne 亏损、重稀有气体同位素富集的特点.

(ii) 从 ³He/⁴He 的比值看, 塔里木盆地深层碳酸盐岩样品中各种赋存形式的稀有气体主要表现出壳源 He 的特点, 这与该区域天然气中 He 的指示一致. 中、晚奥陶世碳酸盐岩高温步 He 和 Ar 的同位素特征表明有幔源挥发分的输入, 这可能是由于当时塔里木板块快速运动, 火山剧烈活动, 在沉积过程中有少量的火山物质的加入. 总体而言, 塔里木深层碳酸盐岩样品中稀有气体仍以壳源放射成因的同位素为主, 缺乏幔源挥发分, 这反映了塔中古隆起的相对稳定性.

(iii) 源岩中不同赋存状态的 Ar 同位素比值差别较大, ³⁸Ar/³⁶Ar 和 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值都表现出高温步明显高于低温步, 并且寒武系源岩中 ⁴⁰Ar/³⁶Ar 比值略高于奥陶系, 这可能反映了 ⁴⁰Ar 的年代积累效应.

致谢 本工作受中国科学院“西部之光”项目、中国科学院资源环境领域知识创新工程重要方向(KZCX2-111)和中国科学院知识创新工程项目资助.

参 考 文 献

1 Ozima M, Podosek F A. Noble Gas Geochemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1983. 367

2 徐胜, 徐永昌, 沈平, 等. 中国西部盆地若干天然气藏中稀有气体同位素组成. 科学通报, 1996, 41(12): 1115~1118

3 Hiyagon H, Kennedy B M. Noble gases in CH₄-rich gas fields, Alberta, Canada. Geochim et Cosmochim, 1992, 56: 1569~1589

4 Oxburgh E R, O'nions R K, Hill R I. Helium isotopes in sedimentary basin. Nature, 324(18-25): 632~635

5 Matsubara K, Matsuda J, Sugisaki R. Noble gases in Mesozoic cherts from USA and Japan. Chem Geol, 1991, 86: 287~293

6 Sano Y, Nagao K, Pillinger C T. Carbon and noble gases in Archean chert. Chem Geol, 1994, 112: 327~342

7 Sasada T, Hiyagon H, Bell K, et al. Mantle-derived noble gases in carbonatites. Geochim et Cosmochim, 1997, 61: 4219~4228

8 叶先仁, 吴茂炳, 孙明良. 岩矿样品中稀有气体同位素组成的质谱分析. 岩矿测试, 2001, 20(3): 174~178

9 Lupton J E. Terrestrial inert gases: Isotope tracer studies and clues to primordial components in the mantle. Ann Rev Earth Planet Sci, 1983, 11: 371~414

10 Tolstikhin I, Lehmann B E, Loosli H H, et al. Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related groundwater: A case study in northern Switzerland. Geochim et Cosmochim, 1996, 60: 1479~1514

11 Poreda R, Jenden P D, Kaplan I P, et al. Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells. Geochim et Cosmochim, 1986, 50: 2847~2853

12 徐永昌, 沈平, 刘文汇, 等. 天然气中稀有气体地球化学. 北京: 科学出版社, 1998. 60~61