

祁连山冻土区天然气水合物伴生碳酸盐岩的地球化学特征

蔡俊军¹ 卢振权^{2,3} 何家雄⁴ 孙青⁵ 刘晖³ 王婷³ 孙喜爱³

1. 中国地质科学院地质研究所 2. 中国地质科学院矿产资源研究所 3. 中国地质调查局油气资源调查中心
4. 中国科学院广州地球化学研究所 5. 国家地质实验测试中心

蔡俊军等. 祁连山冻土区天然气水合物伴生碳酸盐岩的地球化学特征. 天然气工业, 2014, 34(2): 143-153.

摘 要 近几年,在祁连山冻土区天然气水合物(以下简称水合物)科学试验钻探过程中,观察到大量与水合物伴生的碳酸盐矿物,为揭示其与水合物的内在成因联系,运用元素地球化学分析方法,研究了伴生碳酸盐岩中主量元素、微量元素、稀土元素的特征,探讨了伴生碳酸盐矿物可能的物质来源与沉积条件。结果表明,伴生碳酸盐岩赋存状态存在以下 4 种类型:①白色薄层状碳酸盐岩(I型);②烟灰色菱形晶簇状方解石集合体(II型);③深灰色薄壳状碳酸盐岩(III型);④微细浸染状方解石或碳酸盐岩(IV型)。各类碳酸盐岩元素含量分布较为平行、各自变化幅度不大,并基本能与其他类型区别开来;特别是第 II 类碳酸盐岩,其元素含量总体偏低,个别元素含量和元素比值与其他类型碳酸盐岩明显不同,且出现 Sr、Ba、Eu 异常和最低化学蚀变指数(CIA),说明黏土矿物对该类碳酸盐岩形成过程贡献最小。结论认为:第 II 类碳酸盐岩中方解石颗粒粗大,含有一定量的文石和草莓状黄铁矿,应为水合物分解后碳酸盐岩化改造形成;第 I、III、IV 类碳酸盐岩可能为湖相碳酸盐与碎屑物质的共沉积作用所形成。

关键词 祁连山 冻土区 碳酸盐岩 天然气水合物 地球化学 稀土元素 微量元素 草莓状黄铁矿

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2014.02.023

Geochemical behaviors of carbonates associated with gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost

Cai Junjun¹, Lu Zhenquan^{2,3}, He Jiexiong⁴, Sun Qing⁵, Liu Hui³, Wang Ting³, Sun Xi'ai³

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing 100029, China; 4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 5. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 34, ISSUE 2, pp. 143-153, 2/25/2014. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: A large amount of carbonate minerals associated with gas hydrate has been encountered during scientific drilling of gas hydrate in the permafrost area of Qilian Mountain in China. In order to reveal the genetic relationship between the carbonate and gas hydrate, the element geochemical analysis method was applied to study the characteristics of main elements, trace elements and rare earth elements in the associated carbonate rocks and to discuss the possible sources and sedimentary conditions for the associated carbonate minerals. The carbonates were divided into 4 types: (I) white thin-layered carbonates; (II) smoky gray rhombic crystal calcite aggregates; (III) dark gray thin shell-like carbonates; and (IV) sparsely disseminated calcite or carbonate. Element contents of these 4 types of carbonates show relatively parallel distribution with insignificant variations. It is easy to differentiate them. The overall element contents of type-II carbonates are relatively low. The contents of some elements and element ratios are quite different from those of other types of carbonates. In addition, they show Sr, Ba and Eu anomalies and the minimum chemical index of alteration (CIA), indicating that clay minerals contribute the least to the formation of the carbonates. The type-II carbonates contain large calcite aggregates, as well as some aragonite and strawberry-like pyrite, which should be the results of carbonatization after gas hydrate dissociation; type-I, III and IV carbonates might be the products of codeposition of carbonate and clasts of lake facies.

Keywords: Qilian Mountain, permafrost area, carbonates, gas hydrate, geochemistry, rare earth element, trace element, framboidal pyrite

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:41073040)、天然气水合物勘查与试采专项项目(编号:GZHL20110311)。

作者简介:蔡俊军,1966年生,副研究员,博士;从事同位素地球化学和矿床地球化学相关研究工作。E-mail:jjtasi@gmail.com

通信作者:卢振权,1972年生,研究员,博士;从事天然气水合物地质、地球化学勘查等研究工作。E-mail:luzhq@vip.sina.com

在海底沉积物中,天然气水合物(以下简称水合物)常伴有碳酸盐矿物产出,且较为普遍,如美国布莱克脊区^[1-2]、墨西哥湾北部陆坡区^[3-5]、加利福尼亚南部近海圣莫尼卡区^[6]、加拿大外海卡什卡迪亚区^[7-10]、日本海西部大陆坡区^[11]、秘鲁近海^[12]、哥斯达黎加大陆边缘区^[13]、地中海东部海区^[14]、鄂霍茨克海^[15]、西非刚果深水扇区^[16-17]、印度西孟加拉湾克里什纳—戈达瓦里区^[18]等,特别在微渗漏较为活跃的地区更为如此。根据结构、构造、成分等特征,海底水合物分布区中伴生碳酸盐矿物一般分为 2 种基本类型:化学菌席碳酸盐岩和泥岩胶结碳酸盐岩^[19-20]。其中,化学菌席碳酸盐岩对应于那些由不同壳体残片组成并由自生碳酸盐胶结的大面积沉积,该种沉积发育于海底,位于富集流体通道(如断层)的上方,其下以活跃的甲烷渗漏为显著特征^[20];泥岩胶结碳酸盐岩则沉积在不同深度的沉积物中,表现为不同岩性特征(如结壳、结核、小集合体)碳酸盐矿物集合体(如文石、高镁方解石、白云石、菱铁矿等),其常伴生水合物沉淀或直接沉淀于水合物内^[19-20]。Bayon 等认为自生碳酸盐岩中碳除来源于冷泉渗漏甲烷气体外,自生碳酸盐矿物在沉淀过程中可能还会受到生物碳酸盐岩、陆源物质加入影响^[16]。

在陆上多年冻土区,伴生碳酸盐矿物远不如海底水合物区发育,对其研究报道也较少,例如,在加拿大

马更些三角洲地区,只偶尔在水合物产出层段中观察到胶结砂岩层白云石,在阿拉斯加北坡艾尔伯特山冻土区,天然气水合物产出层段下部只检测出微量碳酸盐岩^[21]。

近几年,在祁连山冻土区水合物科学试验钻探过程中,观察到大量与水合物伴生的碳酸盐矿物,这些伴生碳酸盐矿物(或部分)是否与水合物存在着某种成因上的联系,还不得而知。由于碳酸盐矿物常混有碎屑沉积且难以与碎屑沉积分选开来,笔者以祁连山冻土区新近发现的与水合物伴生碳酸盐矿物及其混杂的碎屑沉积(统称碳酸盐岩)为研究对象,从分析伴生碳酸盐矿物所在沉积岩中主量元素、微量元素、稀土元素等特征入手,探讨伴生碳酸盐矿物可能物质来源与沉积条件,试图揭示不同产状伴生碳酸盐岩同水合物的内在成因联系。

1 地质概况

祁连山冻土区地处青藏高原北缘,多年冻土面积约为 $10 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[22]。早燕山运动使得祁连山地区局部拉张,形成一系列条带状的山间断陷盆地,沉积一套侏罗系的河湖沼泽相含煤岩系^[23],造成祁连山侏罗纪小型含煤盆地星罗棋布,组成祁连山含煤盆地群,其中疏勒河—大通河流域就分布有木里、瓦乌寺、雪霍立等 11 个含煤盆地(图 1)。

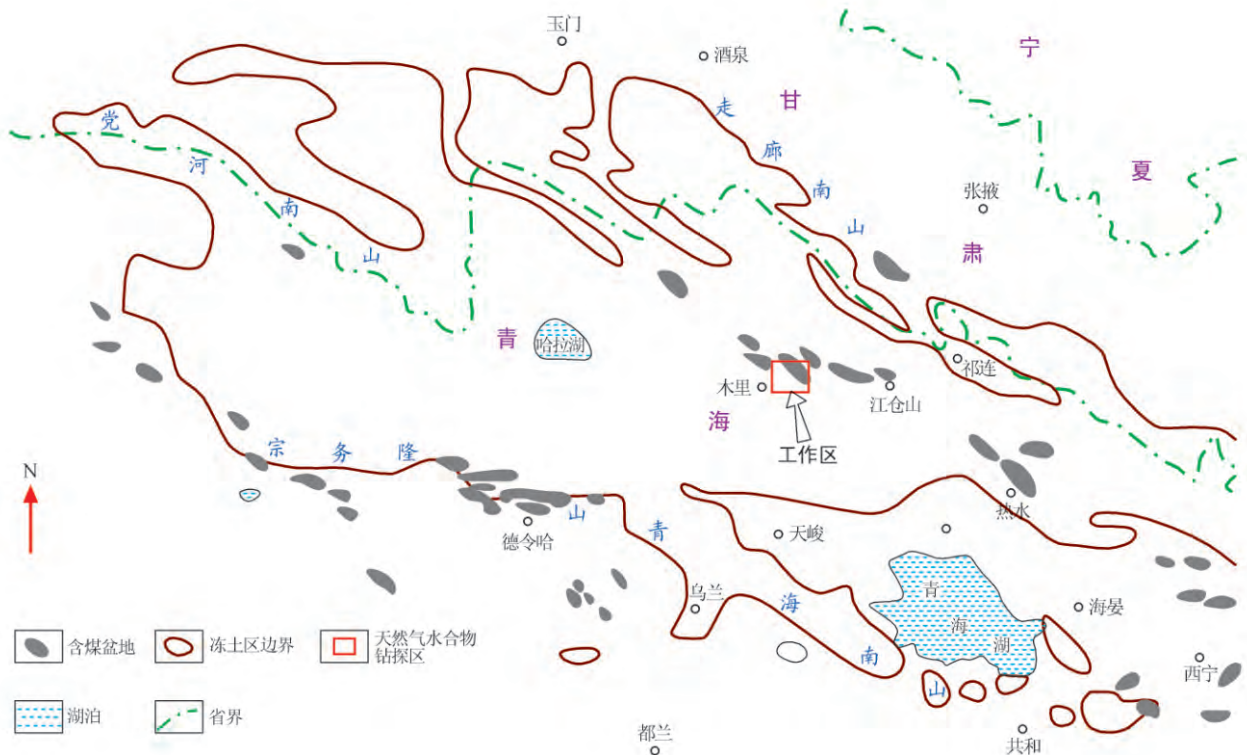


图 1 祁连山冻土区地质简图

这些含煤盆地都是北祁连深大断裂体系在燕山期再度复活形成的裂堑式断陷盆地,呈 NW-SE 向狭长带状断续分布。木里煤田是青海省最大的煤田,面积约为 650 km²,其主体包括西部的聚乎更矿区、弧山矿区、江仓矿区和东部的热水矿区以及外围的外力哈达矿区、海德尔矿区、默勒矿区等,是青海省最重要的煤炭基地。

本次研究区位于祁连山冻土区水合物科学试验钻探区,地处青海省天峻县木里镇境内,地质上位于木里煤田聚乎更矿区。聚乎更矿区呈 NWW-SEE 向展布,东西长约为 19 km,南北平均宽约为 4 km,面积约为 76 km²。聚乎更矿区总体上为一复式背斜构造,由 1 个大背斜和 2 个小向斜组成,其中北向斜分布有三井田、二井田和一露天 3 个井田,南向斜由四井田、一井田、三露天和二露天组成。水合物科学试验钻探区就位于南向斜三露天井田内。

该区出露地层主要包括新近系、上侏罗统、中侏罗统和上三叠统。上三叠统广泛出露于矿区南部及背斜轴部,岩性以黑色粉砂岩、泥岩及薄煤层为主,与上覆侏罗系呈微角度不整合接触。中侏罗统包括木里组 and 江仓组,下部的木里组又可细分为上下 2 个岩性段,下段为辫状河冲积平原环境,沉积 1 套中—粗粒碎屑岩,偶夹碳质泥岩薄层或薄煤层,底部砾岩发育,厚度约为 150 m;上段为主含煤层段,为湖泊—沼泽环境的深灰色粉砂岩、细粒砂岩及灰色细—中粒砂岩、粗粒砂岩,夹 2 层主煤层(下₁ 和下₂ 煤层),平均厚度为 78.66 m。江仓组按岩性也可细分为上、下 2 段,其中下段为三角洲—湖泊环境的灰色细粒砂岩、中粒砂岩及深灰色泥岩、粉砂岩,含煤 2~6 层,厚度平均为 125.10 m;上段为纸片状页岩(含油页岩)段,为 1 套浅湖—半深湖环境的细碎屑泥岩、粉砂岩,夹灰色粉砂岩及透镜状菱铁矿层,厚度平均为 112.11 m。上侏罗统为干旱气候下的河流冲积环境,以黄、紫、紫灰色砾岩为主,夹灰黄色厚层状粗砂岩。新近系在钻探区内广泛分布,为冲积、洪积成因的腐殖土、砂、砾石,坡积的角砾,冰积的泥砂、冰层、漂砾等。

2 试验样品及分析方法

2.1 样品

样品采自青海祁连山木里冻土区水合物科学试验钻探井不同深度岩心,共 11 件,其均产自水合物产出层段内^[24],样品采集深度及地质特征见表 1。样品本身为碳酸盐岩、碳质泥岩、泥岩等,其内均含碳酸盐矿物。按地质产状的不同,伴生碳酸盐矿物在岩层中的

赋存状态可分成以下 4 种类型:①白色薄层状碳酸盐岩(3~5 cm 厚),产出在水合物分布层段泥岩中(I 型,图 2-a);②烟灰色菱形晶簇状方解石集合体,产出在水合物附近,或呈(云烟状)微晶方解石(II 型,图 2-b);③深灰色薄壳状碳酸盐岩(小于 1 mm),产出在水合物层段内泥岩微裂隙中(III 型,图 2-c);④微细浸染状方解石或微量的碳酸盐岩,赋存于碳质泥岩等中(IV 型,图 2-d)。样品经显微镜观察和 X 射线粉晶衍射分析,伴生碳酸盐岩主要由石英、白云石、云母、斜长石、绿泥石、方解石和文石组成,如表 2 所示。

表 1 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐矿物样品特征表

序号	样号	岩性	深度/m	类型
1	c102	方解石晶簇	132.5~134.5	II
2	c106	方解石晶簇	132.5~134.5	II
3	c108	云烟状方解石晶粒	133~134	II
4	c109	微晶方解石	135~136	II
5	c107	碳质泥岩中方解石	144~147	IV
6	c110	泥岩中薄壳状方解石	147~148	III
7	c113	碳质泥岩中含少量方解石	165~166	IV
8	c101	夹薄层碳酸盐岩泥岩	298.70	I
9	c105	夹薄层状碳酸盐岩粉砂质泥岩	300.65	I
10	c104	薄层状碳酸盐岩泥岩	305	I
11	c103	薄层状碳酸盐岩泥岩	305.6	I

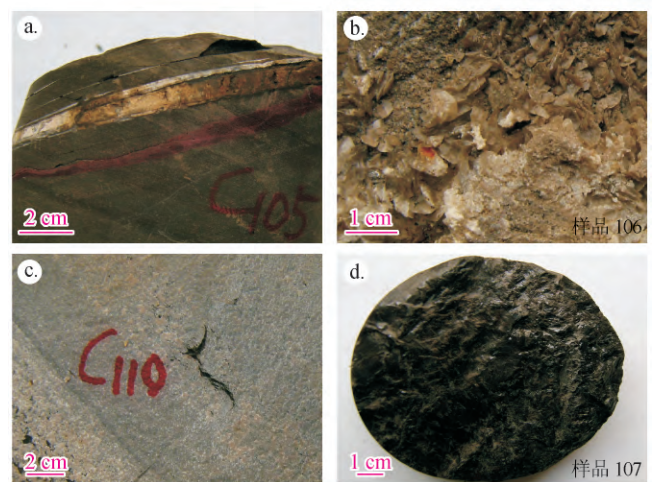


图 2 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐岩 4 种赋存状态图

2.2 分析方法

对主量元素而言,先称取试样 0.50 g,再用无水四硼酸锂和硝酸铵为氧化剂,于 1 200 °C 左右熔融制成玻璃片,使用 X 射线荧光光谱仪(仪器型号: XRF2100)测定 SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、Na₂O、K₂O、

表 2 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐岩样品 X 射线粉晶衍射分析矿物组成表

样品号	石英	白云石	云母	斜长石	绿泥石	方解石	文石	合计
c101	6.53	2.54	15.26	3.05	0	66.78	5.83	100
c103	21.63	5.56	50.05	8.16	0	14.60	0	100
c104	29.03	7.88	37.33	7.47	0	18.29	0	100
c105	8.89	2.82	21.17	5.08	0	55.57	6.47	100
c102	38.70	0	9.95	2.65	6.15	38.75	3.80	100
c106	52.96	1.51	9.08	1.82	8.41	26.22	0	100
c109	63.08	2.70	5.41	7.57	10.02	7.10	4.13	100
c108	70.86	3.04	12.15	4.86	7.50	1.59	0	100
c110	21.54	0	36.92	8.12	12.54	14.54	6.34	100
c107	25.66	4.77	37.39	9.24	16.30	6.64	0	100
c113	29.28	0.00	47.69	7.53	15.50	0.00	0	100

CaO、MgO、TiO₂、MnO、P₂O₅ 等含量。测定时选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质。该方法测定精度一般小于 2%，最大不超过 8%。

对 FeO 含量的测定，先称取试样 0.10~0.50 g (称样量视样品的氧化亚铁含量而定)并放置于聚四氟坩埚中，再加入氢氟酸和硫酸分解样品，用重铬酸钾标准溶液滴定氧化亚铁含量。该方法测定精度：RSD<10%。Fe₂O₃ 的计算公式： $W_{Fe_2O_3} = W_{TFe_2O_3} - W_{FeO} \times 1.1113$ 。

对 H₂O⁺ 含量的测定，先称取一定量试样放置于双球管的底球内，在喷灯下加热灼烧底球和样品，烧出的结晶水冷凝于另一个球中；当全部结晶水烧干后，分离底球和样品，称量带有冷凝结晶水的球管并记录重量，之后烘干此管再次称量并记录重量，2 次重量之差为结晶水量。该方法测定精度小于 8%。

次要元素(Ba、Sr)及微量元素(V、Co、Ni、Mo、U、Cd 等)的分析仪器为等离子体质谱仪(ICP-MS)，方法是称取一定量试样于高压消解罐的 Teflon 内罐中，加入 HF、HNO₃ 并装入钢套中，于 190 °C 保温 48 h，取出冷却后，在电热板上蒸干直至赶尽 HF，加入 HNO₃ 再次封闭溶样 3 h，之后溶液转入洁净塑料瓶中，使用 ICP-MS 测定。测定时选用不同基体和不同含量的国家一级地球化学标准物质。该方法测定精度一般小于 2%，最大不超过 10%。所有样品均在国家地质实验测试中心实验室进行测定。

3 结果与讨论

3.1 主量元素

样品中主量元素含量列于表 3 中，其含量变化较为离散，在协变图解上的数据点有时呈现为分散状，而非整齐的线性趋势(图 3)，它们之间相关性不明显，除了 Al₂O₃、Fe₂O₃ 与 SiO₂ 相关系数为 0.8、0.52

表 3 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐岩样品中主量元素组成表

主量元素	I				II				III		IV	
	c101	c103	c104	c105	c102	c106	c108	c109	c110	c107	c113	
SiO ₂	20.41	41.79	38.69	18.76	49.5	56.54	80.76	73.95	42.52	48.95	59.42	
Al ₂ O ₃	6.99	14.79	12.32	6.44	6.73	3.5	6.84	5.59	13.37	17.89	20	
Fe ₂ O ₃	0.77	1.39	1.86	0.9	0.55	0.26	0.4	0.3	1.39	1.21	0.46	
FeO	2.17	5.37	8.48	1.67	1.85	1.37	1.62	1.49	3.79	4.47	3.61	
CaO	33.88	10.99	10.6	37	19.27	19.42	2.21	7.31	13.6	6.43	0.4	
MgO	1.52	2.4	2.41	0.98	0.76	0.34	0.83	0.66	1.69	1.76	1.53	
K ₂ O	1.24	2.71	2	1.12	0.93	0.3	0.71	0.57	2.18	3.09	2.97	
Na ₂ O	0.44	0.8	0.79	0.43	0.53	0.39	0.69	0.62	0.84	0.8	1.11	
K ₂ O+Na ₂ O	1.68	3.51	2.79	1.55	1.46	0.69	1.4	1.19	3.02	3.89	4.08	
TiO ₂	0.27	0.55	0.5	0.27	0.24	0.09	0.37	0.24	0.57	0.66	0.82	
MnO	0.18	0.19	0.37	0.1	0.13	0.09	0.06	0.07	0.15	0.16	0.11	
P ₂ O ₅	0.1	0.18	0.18	0.1	0.05	0.03	0.02	0.01	0.2	0.14	0.13	
H ₂ O ⁺	2.6	4.64	3.54	2.42	2.2	1.5	2.04	1.92	4.14	5.32	5.03	
CO ₂	28.74	13.55	17.62	29.31	16.65	15.59	3.55	6.76	14.93	8.93	1.97	
K ₂ O/Na ₂ O	2.82	3.39	2.53	2.60	1.75	0.77	1.03	0.92	2.60	3.86	2.68	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.92	2.83	3.14	2.91	7.36	16.15	11.81	13.23	3.18	2.74	2.97	
LOI	30.87	17.63	20.44	31.37	18.85	16.65	5.17	8.46	18.68	13.49	9.14	
CIA	16.43	50.50	47.92	14.31	24.51	14.82	65.45	39.67	44.58	63.42	81.70	

注：表中除 LOI、CIA、K₂O/Na₂O、SiO₂/Al₂O₃ 为比值外，其余数据均为百分数

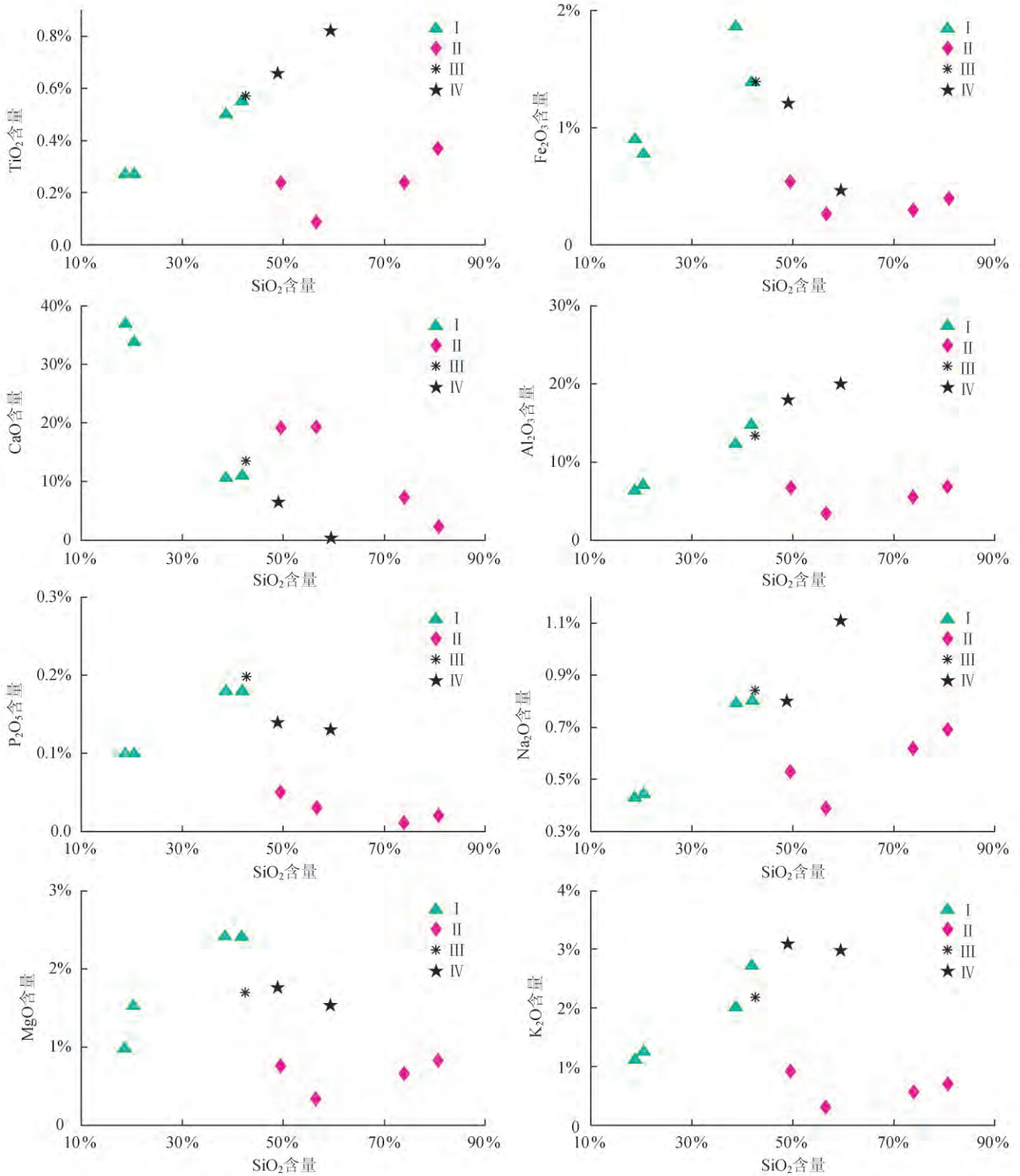


图 3 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐岩主量元素 Harker 协变图

外,其余与 SiO_2 的相关系数均小于 0.5,表明这 4 类碳酸盐岩在沉积中存在着不同混合过程,即不完全属于同一地质作用或成岩环境。

整体上,4 类碳酸盐岩 Si_2O 含量在 20%~74% 间变化,多数样品的 $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) < 2\%$ 且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$

> 3 ;对单一类型碳酸盐岩样品而言,其主量元素含量变化幅度不大,均只在一定范围内变化,不同类型碳酸盐岩样品能与其他类型区别开来。

例如,方解石晶簇或呈(云烟状)微晶方解石(II 类型)碳酸盐岩样品中 SiO_2 含量变化范围不大,除 1 个

样品外均介于 50%~74%, MgO 含量低, 在 0.34%~0.83% 间变化; 产出在泥岩中(水合物分布层段内)薄层状碳酸盐岩(I类)的 Si₂O 含量则介于 20%~42%; 产出在泥岩微裂隙中(水合物分布层段内)深灰色薄壳状碳酸盐岩(III类)的 Si₂O 含量只有约 42%; 赋存于碳质泥岩等中(水合物分布层段内)微细浸染状方解石或微量碳酸盐岩(IV类)的 Si₂O 含量变化范围更窄, 为 48%~59%。

这表明不同类型碳酸盐岩沉积物质来源多源性彼此之间有些差别。其中, 第 II 类碳酸盐岩样品中 K₂O 含量小于 1%, 而在其他类型碳酸盐岩样品中 K₂O 含量大于 1%; 第 II 类碳酸盐岩样品中 (K₂O+Na₂O)、Fe₂O₃、MnO 含量及 K₂O/Na₂O 比值与其他类型碳酸盐岩样品相比几乎最低, 而 SiO₂/Al₂O₃ 比值则最高。这反映出微晶方解石(II类)碳酸盐岩样品的某些地球化学特征有别于其他类型, 样品中 K₂O/Na₂O 比值高归因于含钾长石、斜长石较多, 而样品中 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 含量高, 可能是由于沉积过程中携带较多钛矿物所致。

3.2 微量元素

样品中微量元素和稀土元素含量见表 4, 其大离子亲石元素如 K、Rb、Ba、Sr 总体都高出地幔岩石 10~130 倍, 总体上, 第 I 类、II 类碳酸盐岩样品中的 K、Rb、Ba、Sr 含量比第 III、IV 类碳酸盐岩样品低, 且第 I 类碳酸盐岩样品最低。其含量上很大的不同, 显然是由于不同类型碳酸盐岩沉积成岩作用对不同元素活动性影响所致^[25]。

Nb、Ta、Zr、Hf、HREE、Th、Pb 等在 4 类碳酸盐岩样品中含量的变化折线样式相近, 但不同类型碳酸盐岩样品中其含量折线仍彼此相区别(图 4)。高场强元素稀土元素 Th、Sc、Hf、Co 等在沉积过程中容易转移到碎屑沉积物中^[25]。

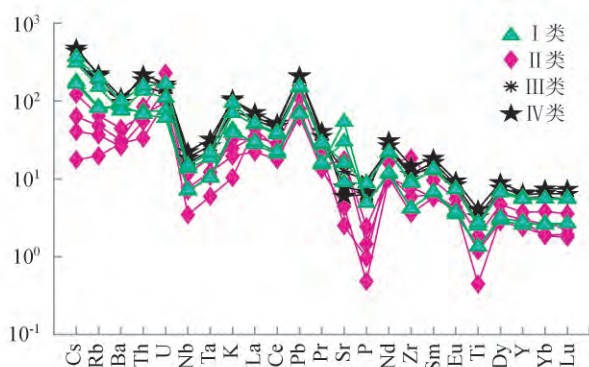


图 4 水合物伴生碳酸盐岩地幔标准化后
主量元素和微量元素丰度图

3.3 稀土元素

样品中稀土元素(REE)分析测试结果见表 4, 其 4 类碳酸盐岩样品中的稀土元素配分曲线按北美页岩(NASC)浓度模式下^[26], 较为平稳, 各类碳酸盐岩样品中稀土元素配分曲线近于平行, 配分曲线显示轻稀土和重稀土富集特征(图 5), 其 $(\frac{La}{Yb})_N$ 、 $(\frac{La}{Sm})_N$ 、 $(\frac{Sm}{Nd})_N$ 比值主要集中在 1.04~1.30, 反映了稀土元素中的轻稀土元素、重稀土元素的富集程度和分馏程度不强(表 4)。4 类碳酸盐岩样品中虽然轻稀土、重稀土分异不强, 但呈现 Eu 异常; 其中第 I 类和第 II 类碳酸盐岩样品中 Eu 表现一定程度的正异常特征(其平均 Eu 分别约为 0.66 和 0.70), 而第 III、IV 类碳酸盐岩样品中 Eu 表现为负异常(其平均 Eu 分别约为 1.18 和 1.38); 第 II 类碳酸盐岩样品中重稀土($\sum HREE$)平均含量最低(约为 21.67 $\mu\text{g/g}$), 而第 I、III、IV 类碳酸盐岩样品中重稀土($\sum HREE$)平均值分别为 30.45 $\mu\text{g/g}$ 、42.65 $\mu\text{g/g}$ 、48.90 $\mu\text{g/g}$ 。

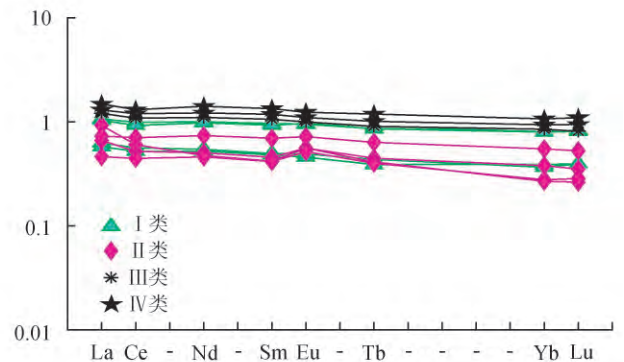


图 5 水合物伴生碳酸盐岩北美页岩标准化后
稀土元素配分形式图

通过上述对祁连山冻土区与水合物伴生碳酸盐岩地球化学特征分析, 可以看出该区 4 类碳酸盐岩的主量元素、微量元素、稀土元素分布趋势基本一致, 但不同类型碳酸盐岩中某些元素及元素比值仍存在着一定差异, 这有可能表明这些样品虽来自同一地区, 但其沉积物源区、沉积环境、元素运移地球化学特性仍存在着一些不同。

3.4 不同类型碳酸盐岩成因

岩石化学蚀变指数(CIA)——CIA 指数 = $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$, 表达了 Al₂O₃ (含铝黏土矿物)、(CaO + Na₂O) (斜长石) 和 K₂O (钾长石) 含量之间的变化关系, 反映出沉积烃源岩特征^[27]。该区 4 类碳酸盐岩样品中 CIA 指数分别

表 4 祁连山冻土区水合物伴生碳酸盐岩样品中微量元素、稀土元素组成表

微量元素 及稀土元素	I				II				III	IV	
	c101	c103	c104	c105	c102	c106	c108	c109	c110	c107	c113
Cs	3.71	7.62	6.42	3.43	2.56	0.37	1.33	0.85	6.96	9.26	10.1
Rb	50.6	117.0	90.1	48.5	38.9	11.8	28.8	22.0	99.8	134.0	127.0
Ba	513.0	658.0	491.0	577.0	292.0	189.0	207.0	171.0	660.0	740.0	640.0
Th	5.8	12.3	10.7	5.36	5.23	2.65	6.69	4.38	12.3	14.9	17.4
U	1.53	3.37	2.21	1.22	1.96	1.99	4.59	2.92	2.56	3.12	3.38
Nb	4.62	9.8	8.96	4.71	4.63	2.28	7.74	5.05	10.4	12.3	14.8
Ta	0.39	0.8	0.68	0.38	0.4	0.22	0.69	0.45	0.86	0.99	1.2
La	17.9	33.3	32.2	19.5	20.6	28.8	22.7	14.4	37.5	40.5	46.2
Ce	34.8	66.0	61.7	37.5	34.7	40.2	47.0	29.7	72.4	80.0	87.3
Pb	10.7	22.7	22.1	10.2	11.8	9.33	16.7	9.51	23.7	31.8	31.2
Pr	3.84	7.4	6.95	4.11	3.68	3.81	5.32	3.36	7.99	8.98	10.4
Sr	1 064.0	317.0	179.0	594.0	348.0	346.0	49.9	87.5	246.0	157.0	119.0
Nd	14.3	27.5	26.8	14.9	13.8	13.0	20.2	12.6	30.2	33.4	38.7
Zr	44.3	92.8	98.2	43.5	61.8	37.8	193.0	82.4	115.0	121.0	154.0
Hf	1.28	2.73	2.85	1.32	1.88	1.13	5.28	2.48	3.53	3.7	4.81
Sm	2.69	5.39	5.19	2.77	2.55	2.34	3.89	2.32	5.91	6.61	7.49
Eu	0.54	1.12	1.14	0.58	0.66	0.66	0.85	0.61	1.18	1.3	1.46
Gd	2.5	5.22	5.36	2.4	2.61	2.74	3.77	2.44	5.69	6.07	6.76
Tb	0.33	0.73	0.77	0.37	0.38	0.35	0.54	0.34	0.77	0.86	1.01
Dy	1.99	4.46	4.64	2.13	2.4	2.11	3.17	1.9	4.71	5.17	6.06
Y	11.0	23.5	24.8	12.0	12.9	12.3	16.0	10.2	24.6	26.9	28.5
Ho	0.42	0.9	0.91	0.45	0.47	0.41	0.61	0.36	0.95	1.06	1.18
Er	1.16	2.49	2.54	1.28	1.15	0.99	1.68	0.99	2.56	2.93	3.32
Tm	0.18	0.38	0.38	0.18	0.17	0.15	0.24	0.14	0.4	0.41	0.49
Yb	1.19	2.44	2.45	1.12	1.16	0.82	1.68	0.85	2.6	2.87	3.27
Lu	0.18	0.37	0.38	0.18	0.16	0.12	0.24	0.13	0.37	0.43	0.5
Sc	6.69	14.8	15.2	5.95	4.99	2.6	5.3	4.02	13.6	17.9	17.4
Cr	37.1	64.3	61.2	26.7	29.6	12.3	35.5	27.5	59.6	74.6	86.9
Co	7.27	12.6	12.5	6.79	26.7	25.7	7.65	5.24	14.1	14.7	17.9
V	41.7	96.5	90.6	34.8	30.3	12.1	29.8	20.9	79.8	107.0	113.0
Ni	31.1	27.8	41.6	18.1	39.1	29.4	17.7	14.3	38.0	31.3	53.8
Zn	32.4	72.6	73.5	32.0	47.8	46.1	26.5	17.8	78.4	103.0	109.0
Sr/Ba	2.07	0.48	0.36	1.03	1.19	1.83	0.24	0.51	0.37	0.21	0.19
Sr/Ca	0.44	0.40	0.24	0.22	0.25	0.25	0.32	0.17	0.25	0.34	4.16
Ni/Co	4.28	2.21	3.33	2.67	1.46	1.14	2.31	2.73	2.70	2.13	3.01
V/Cr	1.12	1.50	1.48	1.30	1.02	0.98	0.84	0.76	1.34	1.43	1.30
$\sum REE$	93.02	181.20	176.21	99.47	97.39	108.80	127.89	80.34	197.83	217.49	242.64
$\sum LREE$	74.07	140.71	133.98	79.36	75.99	88.81	99.96	62.99	155.18	170.79	191.55
$\sum HREE$	18.95	40.49	42.23	20.11	21.40	19.99	27.93	17.35	42.65	46.70	51.09
$\sum (\frac{LREE}{HREE})$	3.91	3.48	3.17	3.95	3.55	4.44	3.58	3.63	3.64	3.66	3.75
(La/Sm) _N	1.19	1.10	1.11	1.25	1.44	2.19	1.04	1.11	1.13	1.09	1.10
(Sm/Nd) _N	1.09	1.13	1.12	1.08	1.07	1.04	1.11	1.07	1.13	1.15	1.12
(La/Yb) _N	1.46	1.32	1.27	1.69	1.72	3.40	1.31	1.64	1.40	1.37	1.37
Ce/Ce*	0.91	0.91	0.90	0.91	0.86	0.80	0.93	0.93	0.91	0.91	0.87
Eu/Eu*	0.94	0.96	0.98	1.02	1.16	1.17	1.01	1.16	0.92	0.93	0.93

注:表中除比值外,数据单位为 $\mu\text{g/g}$

约为 32、36、44、72,第 I 类和第 II 类碳酸盐岩中混入的碎屑部分程度最弱,因为这个原因,第 II 类碳酸盐岩样品中稀土元素含量最低(其平均约为 103.61 $\mu\text{g/g}$,而第 I、III、IV 类碳酸盐岩样品中稀土元素含量分别约为 137.48 $\mu\text{g/g}$ 、197.83 $\mu\text{g/g}$ 、230.07 $\mu\text{g/g}$),其样品中主量元素和微量元素含量也相对最低(表 3、4),即表明黏土矿物对该类碳酸盐岩形成过程中的贡献最小。

Roser 和 Korsch^[28]曾提出通过沉积岩中 Ti、Fe、Mg、Na、K 氧化物含量对 Al_2O_3 含量比值作为判别函数,来区分沉积岩碎屑物源区是铁镁质、中性、长英质火山岩和石英岩 4 种沉积物源区(图 6)。判别函数 $F_1 = 30.638\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 12.54\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + 7.329\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 12.031\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 35.402\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 6.382$; 判别函数 $F_2 = 36.500\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10.879\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + 30.875\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 5.404\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 11.112\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.89$ ^[29-30]。从图 6 中看出,祁连山冻土区 4 类碳酸盐岩中碎屑大部分为中性火山岩物源区。其中,第 II 类碳酸盐岩中的碎屑部分显示中性火山岩物源区与镁铁质火山岩物源区交界处,更偏于镁铁质火山岩物源区。这与前述分析相一致,即该类碳酸盐岩中黏土类矿物在沉积中贡献较小,该类碳酸盐岩中 $\sum\text{REE}$ 平均含量最低(103.61 $\mu\text{g/g}$),显示为 Eu 正异常。

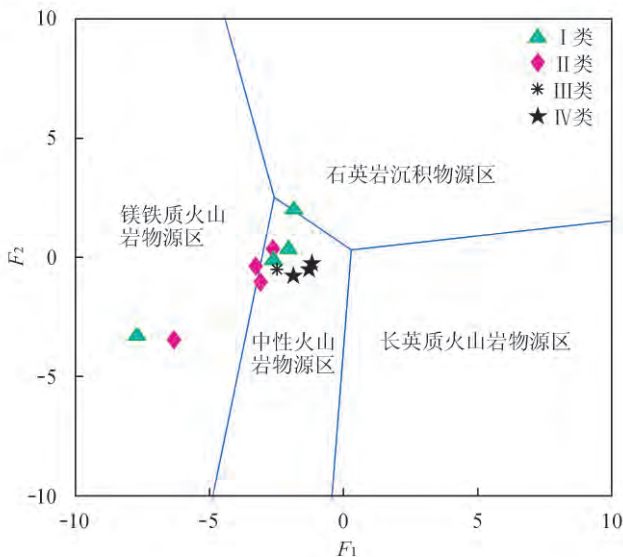


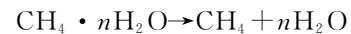
图 6 水合物伴生碳酸盐岩中碎屑物源区判别图解

现代碳酸盐岩的沉淀,由微生物因素引起会直接或间接造成环境的变化。微生物分配过程一般会导致碳酸盐岩中微量元素的降低,从图 4 中看出,第 II 类碳酸盐岩除了总体的微量元素偏低于其他类型的碳酸盐岩外,其 Sr、P 负异常最明显,表明第 II 类碳酸盐岩在

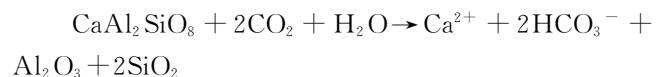
沉积过程中有后期微生物的参与和改造活动。

野外钻探取样过程中发现水合物常与碳酸盐岩伴生,这一现象暗示了水合物可能与碳酸盐岩之间存在着某种联系。海底水合物分布区中伴生碳酸盐岩中的碳普遍认为主要来源于水合物分解释放的甲烷,其次还可能来源于渗漏的甲烷气体,或深部渗漏的重烃(油)、沉积物中有机质等被氧化产物。对祁连山冻土区伴生碳酸盐岩中 C、O 同位素研究表明,第 I、III、IV 类伴生碳酸盐岩中碳、氧同位素组成相关,而第 II 类伴生碳酸盐岩中碳、氧同位素组成相对独立,第 II 类伴生碳酸盐岩组成明显不同于第 I、III、IV 类伴生碳酸盐岩^[31],其伴生碳酸盐岩矿物如方解石、文石、白云石中 ^{13}C 较大程度亏损指示着甲烷是其碳酸盐岩的一个主要碳源^[32-33]。显微镜下观察发现,第 II 类碳酸盐岩中产出较多草莓状黄铁矿,这些特征表明有微生物参与沉积成岩,这也造成第 II 类碳酸盐岩元素地球化学特征有别于其他类型碳酸盐岩。

实际上,野外观察到水合物主要产于泥岩等岩层裂隙中,在地质历史中由于冰期的变化即冻土厚度发生变化,当水合物稳定存在时的温度上升或地层抬升导致其稳定存在时的压力降低,水合物会发生分解,释放出甲烷等烃类气体,如:



由于最初水合物所在层段为富含黏土、碳质的泥岩,当其中存在大量甲烷氧化菌和硫酸盐还原菌时,可造成水合物分解释放的甲烷被氧化,硫酸根被还原,这样可产生大量 HCO_3^- ,甚至可达饱和状态,加之沉积成岩中蒙脱石向伊利石转变的成岩作用水,它们向周围扩散或沿断裂向上运移过程中可与接触的沉积岩层中 Ca、Ba、Mg、Sr、Fe 等离子结合形成方解石、文石等颗粒较大的碳酸盐矿物,即本文中称为第 II 类碳酸盐岩,同时在该碳酸盐岩形成中可有较多 SiO_2 析出,并伴随与硫酸盐还原作用产生的 HS^- 结合形成黄铁矿,即:



目前陆上多年冻土区与水合物伴生的碳酸盐岩相关研究远不如海底水合物分布区,因此下一步祁连山冻土区与水合物伴生的碳酸盐岩成因研究还需借鉴前人的研究成果,进一步开展其矿物学如黏土矿物、各种碳酸盐(方解石、文石)、重晶石、草莓状黄铁矿等成因矿物学研究。

第 I、III、IV 类碳酸盐岩在主量元素、微量元素、稀

土元素组成上明显与第 II 类碳酸盐岩不同,前者的碳、氧同位素组成也与后者差异较大^[31],推测第 I、III、IV 类碳酸盐岩虽然在空间上与水合物产出层段重叠,但本质上可能为正常湖相沉积碎屑岩—碳酸盐岩的混积岩为主^[34]。碳酸盐岩在湖相沉积中常受陆源碎屑的影响,形成不纯的碎屑沉积—碳酸盐岩。根据中国湖相碳酸盐岩分类,陆屑混杂碳酸盐岩作为一类^[35],其陆源碎屑含量小于 50%,此类岩石在各类碳酸盐岩湖盆中均发育,有时被称为混积岩—陆源砂泥及灰质泥^[36]。

一般来说,碳酸盐当达到过饱和时才会沉积下来,然而随着碎屑物质的加入,碳酸盐则可能在未达到过饱和时就与碎屑物质一起沉积下来。因此,碳酸盐与碎屑物质的共沉积加速了碳酸盐的沉淀;同时由于碳酸盐与碎屑物质的共沉积影响了碳酸盐的结晶和纯度,从而形成了不纯的碳酸盐岩、碎屑岩等。根据碳酸盐共沉淀的无机化学原理,碳酸盐与碎屑物质的共沉积可以由吸附、混晶、吸留和包藏作用产生,对于陆源碎屑,其中的黏土矿物带负电更易吸附碳酸盐沉淀,颗粒越小,比表面越大,吸附性能越强,浓度越大,吸附沉淀量越大,易形成吸附型碳酸盐共沉积过程;同时,陆源碎屑颗粒越小,吸附碳酸盐沉淀的颗粒容易被包裹,形成包裹型碳酸盐共沉积过程;另一方面,在碳酸盐沉积过程中,如果杂质离子与碳酸盐沉淀的晶格离子半径相似、晶体结构相似时,则形成混晶碳酸盐共沉积过程^[37]。

实际中,祁连山冻土区与水合物伴生的第 I、III、IV 类碳酸盐岩在钻孔中产出深度在 144~305 m,主要属江仓组,为 1 套浅湖—半深湖环境的细碎屑泥岩、粉砂岩等。其中,第 I 类碳酸盐岩呈白色薄层状夹层产出在泥岩层中,厚度介于 3~5 cm(图 2-a),第 III 类碳酸盐岩呈深灰色薄壳状产出在泥岩微裂隙中,厚度一般小于 1 mm(图 2-c),第 IV 类碳酸盐岩呈微细浸染状赋存于炭质(钙质)泥岩等中(图 2-d),该类碳酸盐岩所在岩层新鲜面上肉眼可见白色丝状非晶质,点滴盐酸时出现强烈冒泡现象。

对照其他地区如柴达木盆地西部古近—新近纪湖相碳酸盐岩特征,同时根据碳酸盐岩共沉淀的无机化学原理,祁连山冻土区与水合物伴生的第 I 类、第 III 类碳酸盐岩可能形成于碳酸盐与碎屑物质的混晶共沉积过程,第 IV 类碳酸盐岩可能主要是由于吸附和包裹共沉积作用产生,共沉积作用加快了碳酸盐的沉积速度,促进了以碳酸盐为主的成分层和以碎屑颗粒为主的成分层的更快分异^[37]。因此,祁连山冻土区与水合物伴

生的第 I、III、IV 类碳酸盐岩在成因上应该与第 II 类碳酸盐岩不同。

4 结论

1) 各类碳酸盐岩元素含量分布较为平行,各自变化幅度不大,不同类型碳酸盐岩样品中元素含量能与其他类型基岩区别开来。

2) 第 II 类碳酸盐岩元素含量一般偏低,个别元素含量和元素比值与其他类型碳酸盐岩明显不同,且出现 Sr、Ba、Eu 异常,化学蚀变指数(CIA)最低,说明黏土矿物对该类碳酸盐岩形成过程贡献最小。

3) 第 II 类碳酸盐岩中方解石颗粒粗大,含有一定量的文石和草莓状黄铁矿,综合认为其可能为伴随水合物分解出现碳酸盐岩化作用形成;第 I、III、IV 类碳酸盐岩可能为湖相碳酸盐与碎屑物质的共沉积作用形成。

参 考 文 献

- [1] PIERRE C, ROUCHY J M, GAUDICHET A. Diagenesis in the gas hydrate sediments of the Blake Ridge: Mineralogy and stable isotope compositions of the carbonate and sulfide minerals[J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, 164: 139-145.
- [2] NAEHR T H, RODRIGUEZ N M, BOHRMANN G, et al. Methane-derived authigenic carbonates associated with gas hydrate decomposition and fluid venting above the Blake Ridge Diapir[J]. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 2000, 164: 286-300.
- [3] FENG Dong, CHEN Duofu, ROBERTS H H. Petrographic and geochemical characterization of seep carbonate from Bush Hill (GC 185) gas vent and hydrate site of the Gulf of Mexico[J]. Marine and Petroleum Geology, 2009, 26(7): 1190-1198.
- [4] CHEN Duofu, LIU Qian, ZHANG Zhengwei, et al. Biogenic fabrics in seep carbonates from an active gas vent site in Green Canyon Block 238, Gulf of Mexico[J]. Marine and Petroleum Geology, 2007, 24(5): 313-320.
- [5] 邱鹏飞, 冯东, 陈多福, 等. 墨西哥湾布什山冷泉碳酸盐岩沉积岩石学及地球化学[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2009, 29(2): 49-57.
DI Pengfei, FENG Dong, CHEN Duofu, et al. Geology and geochemistry of seep carbonates from Bush Hill of the Gulf of Mexico[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2009, 29(2): 49-57.
- [6] HEIN J R, NORMARK W R, MCINTYRE B R, et al. Methanogenic calcite, ¹³C-depleted bivalve shells, and gas hydrate from a mud volcano offshore southern California [J]. Geology, 2006, 34(2): 109-112.

- [7] JOHNSON J E, GOLDFINGER C, SUESS E. Geophysical constraints on the surface distribution of authigenic carbonates across the Hydrate Ridge region, Cascadia margin[J]. *Marine Geology*, 2003, 202(1/2): 79-120.
- [8] TEICHERT B M A, EISENHAUER A, BOHRMANN G, et al. U/Th systematics and ages of authigenic carbonates from Hydrate Ridge, Cascadia Margin: Records of fluid flow variations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(20): 3845-3857.
- [9] TEICHERT B M A, BOHRMANN G, SUESS E. Chemoherms on Hydrate Ridge—Unique microbially-mediated carbonate build-ups growing into the water column[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 227(1/3): 67-85.
- [10] 王晓芹, 王家生, 魏清, 等. 综合大洋钻探计划 311 航次沉积物中伴生碳酸盐岩碳、氧稳定同位素特征[J]. *现代地质*, 2008, 22(3): 397-401.
WANG Xiaoqin, WANG Jiasheng, WEI Qing, et al. Stable carbon and oxygen isotopes characteristics of the authigenic carbonates in recovered sediments during IODP 311 expedition[J]. *Geoscience*, 2008, 22(3): 397-401.
- [11] 徐兆凯, 崔镇勇, 林东日, 等. 日本海西部大陆坡伴生碳酸盐的特征与成因[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(2): 41-47.
XU Zhaokai, CUI Zhenyong, LIN Dongri, et al. Character and origin of authigenic carbonates in the western continental slope of the East Japan Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(2): 41-47.
- [12] THORNBURG T M, SUESS E. Carbonate cementation of granular and fracture porosity; Implications for the Cenozoic hydrologic development of the Peru continental margin[J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 1990, 112: 95-109.
- [13] HAN X, SUESS E, HUANG Yongyang, et al. Jiulong methane reef: Microbial mediation of seep carbonates in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2008, 249(3/4): 243-256.
- [14] ALOISI G, PIERRE C, ROUCHY J M, et al. Methane-related authigenic carbonates of eastern Mediterranean Sea mud volcanoes and their possible relation to gas hydrate destabilisation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 184(1): 321-338.
- [15] GREINERT J, DERKACHEV A. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: Implications of a venting-related ikaite/glendonite formation[J]. *Marine Geology*, 2004, 204: 129-144.
- [16] BAYON G, PIERRE C, ETOUBLEAU J, et al. Sr/Ca and Mg/Ca ratios in Niger Delta sediments: Implications for authigenic carbonate genesis in cold seep environments[J]. *Marine Geology*, 2007, 241(1/4): 93-109.
- [17] PIERRE C, FOUQUET Y. Authigenic carbonates from methane seeps of the Congo deep-sea fan[J]. *Geo-Marine Letters*, 2007, 27(2/4): 249-257.
- [18] MAZUMDAR A, PAROPKARI A L, BOROLE D V, et al. Pore-water sulfate concentration profiles of sediment cores from Krishna-Godavari and Goa basins, India[J]. *Geochemical Journal*, 2007, 41(4): 259-269.
- [19] BOHRMANN G, GREINERT J, SUESS E, et al. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability[J]. *Geology*, 1998, 26(7): 647-650.
- [20] GREINERT J, BOHRMANN G, SUESS E. Gas hydrate-associated carbonates and methane-venting at Hydrate Ridge: Classification, distribution and origin of authigenic lithologies[J]. *Geophysical Monograph Series*, 2001, 124: 99-104.
- [21] WINTERS W, WALKER M, HUNTER R, et al. Physical properties of sediment from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 361-380.
- [22] 周幼吾, 郭东信, 邱国庆. 中国冻土[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 329-353.
ZHOU Youwu, GUO Dongxin, QIU Guoqing. *Geocryology in China* [M]. Beijing: Science Press, 2000: 329-353.
- [23] 符俊辉, 周立发. 南祁连盆地石炭—侏罗纪地层区划及石油地质特征[J]. *西北地质科学*, 1998, 19(2): 47-54.
FU Junhui, ZHOU Lifa. Carboniferous-Jurassic stratigraphic province of the southern Qilian Basin and their petro-geological features[J]. *Northwest Geoscience*, 1998, 19(2): 47-54.
- [24] 卢振权, 祝有海, 张永勤, 等. 青海省祁连山冻土区天然气水合物基本地质特征[J]. *矿床地质*, 2010, 29(1): 182-191.
LU Zhenquan, ZHU Youhai, ZHANG Yongqin, et al. Basic geological characteristics of gas hydrates in Qilian Mountain permafrost area, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(1): 182-191.
- [25] WRONKIEWICZ D J, CONDIE KENT C. Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: Evidence for a 3.0-Ga-old continental craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(7): 1537-1549.
- [26] ROLLINSON H R. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation[M]. Michigan: Longman Scientific & Technical, 1993.
- [27] NESBITT H W, YOUNG G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299(21): 715-717.

- [28] ROSER B P, KORSCH R J. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data[J]. *Chemical Geology*, 1988, 67(1/2): 119-139.
- [29] ROSER B P. Whole-rock geochemical studies of clastic sedimentary suites[J]. *The Memoirs of the Geological Society of Japan*, 2000, 57: 73-89.
- [30] PUREVJAV N, ROSER B. Geochemistry of Silurian-Carboniferous sedimentary rocks of the Ulaanbaatar terrane, Hangay -Hentey belt, central Mongolia; Provenance, paleoweathering, tectonic setting, and relationship with the neighbouring Tsetserleg terrane[J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 2013, 73(4): 481-493.
- [31] 蔡俊军, 卢振权, 孙青. 祁连山冻土区天然气水合物伴生碳酸盐 C、O 同位素特征及其地质意义[J]. *现代地质*, 2013, 27(6): 1356-1364.
CAI Junjun, LU Zhenquan, SUN Qing. Characteristics of C and O isotopes of carbonates associated with gas hydrate in the Qilian Mountain permafrost and their geological significance[J]. *Geoscience*, 2013, 27(6): 1356-1364.
- [32] HEIN J R, NORMARK W R, MCLNTYRE B R, et al. Methanogenic calcite, ^{13}C -depleted bivalve shells, and gas hydrate from a mud volcano offshore southern California[J]. *Geology*, 2006, 34(2): 109-112.
- [33] TEICHERT B, GUSSONE N, EISENHAUER A, et al. Clathrites; Archives of near-seafloor pore-fluid evolution ($\delta^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) in gas hydrate environments[J]. *Geology*, 2005, 33(3): 213-216.
- [34] 沙庆安. 混合沉积和混积岩的讨论[J]. *古地学报*, 2001, 3(3): 63-66.
SHA Qing'an. Discussion on mixing deposit and hunji rock[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2001, 3(3): 63-66.
- [35] 杜福华. 中国湖相碳酸盐岩油气储层[J]. *陆相石油地质*, 1992, 3(6): 25-37.
DU Yunhua. Lacustrine carbonate reservoir for oil and gas in China[J]. *Continental Petroleum Geology*, 1992, 3(6): 25-37.
- [36] 王英华, 周书欣, 张秀莲. 中国湖相碳酸盐岩[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1993.
WANG Yinghua, ZHOU Shuxin, ZHANG Xiulian. Lacustrine carbonate rocks in China [M]. Xuzhou: China Mining University Press, 1993.
- [37] 任晓娟, 臧士宾, 魏金星. 柴西第三纪湖相碳酸盐共沉积特征[J]. *西北地质*, 2012, 45(3): 57-63.
REN Xiaojuan, ZANG Shibin, WEI Jinxing. Codepositional mechanism of Tertiary lake facies carbonate in the Western Qaidam Basin[J]. *Northwestern Geology*, 2012, 45(3): 57-63.

(收稿日期 2013-12-10 编辑 罗冬梅)

四川盆地发现国内最大单体海相整装气藏

据《中国石油报》消息:四川盆地天然气勘探获重大突破。经国土资源部审定,四川盆地安岳气田磨溪区块寒武系龙王庙组新增天然气探明地质储量 $4\,403.85 \times 10^8 \text{ m}^3$, 技术可采储量 $3\,082 \times 10^8 \text{ m}^3$, 是目前我国发现的单体规模最大的特大型海相碳酸盐岩整装气藏, 将为川气出川和全国气网提供更为充足稳定的资源。据介绍, 这个气藏具有“两大、两高、三好”(储量规模大、含气面积大、气井产量高、气藏压力高、天然气组分好、勘探效益好、试采效果好)的特点, 平均单井测试日产达到 $110 \times 10^4 \text{ m}^3$, 投产气井平均日产达到 $60 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。

本刊将在下期(2014年第3期)集中刊发有关专题报道。

(天工 摘编自《天然气工业网》)