

# 鄂尔多斯盆地中上三叠统延长组长7段 碳酸盐结核成因讨论

朱如凯<sup>1,2,3)</sup>, 崔景伟<sup>1,2,3)</sup>, 罗忠<sup>1,2,3)</sup>, 李森<sup>1)</sup>, 毛治国<sup>1,2,3)</sup>, 蕙克来<sup>4)</sup>, 苏玲<sup>1,2,3)</sup>

1) 中国石油勘探开发研究院, 北京, 100083; 2) 中国石油油气储层重点实验室, 北京, 100083;  
3) 国家能源致密油气研发中心, 北京, 100083; 4) 中国石油大学地球科学与技术学院, 山东青岛, 266580

**内容提要:**鄂尔多斯盆地南部铜川地区露头区中三叠统延长组长7段细砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质泥岩层序中发育有大量圆球状、椭球状、扁球状碳酸盐岩结核, 对于其成因存在争议。对铜川地区多个剖面的结核开展宏观描述, 在微观薄片观察基础上开展岩石矿物组成、稳定同位素、簇同位素以及微区同位素等分析, 特别是选取一个结核开展了详细的解剖。结果显示结核成分以方解石为主, 少量白云石; 内部结构有差异, 在球体横切面上明显分为两个圈层; 碳同位素值正偏, 由内部圈层向外部圈层降低; 氧同位素与碳同位素变化趋势一致, 计算结核形成古温度变化区间为 28.6~76.5℃; 簇同位素揭示结核中部形成温度为 42.9℃。认为该类结核为早期发酵带内细菌参与甲烷生成作用形成, 甲烷菌活动引起有机质碳同位素分馏, 碳酸盐结核中方解石和白云石圆球粒可能是蓝细菌细胞方解石化或白云石化的结果。根据埋藏史, 认为该类结核形成于成岩作用早期, 后期在成岩过程中叠加生长, 同心环层结构明显。

**关键词:** 湖相碳酸盐岩结核; 碳、氧同位素; 簇同位素; 铍同位素; 甲烷生成

碳酸盐岩结核是发育于沉积岩中的自生矿物集合体, 在砂岩和泥页岩中常见, 尤其在富有机质泥页岩中比较多见 (Curtis et al., 1986; Raiswell, 1987; Van der Weijden, 1992; Selle, 1996)。由于沉积物中有机质分解, 厌氧条件下微生物呼吸中碳的代谢副产物 (包括硫酸盐还原、铁的还原和甲烷生成产生的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_2$ ) 可以使结核持续生长, 有机质持续反应产生的成岩矿物常汇聚成结核, 因而, 泥岩中发育的结核成岩特征非常明显, 对碳酸盐结核的研究可以提供多种成岩过程的信息, 如沉积物埋藏和压实期间古代生物化学的过程以及孔隙流体化学的演化、流体-沉积物反应机理, 还能提供微生物代谢活动的证据 (Raiswell, 1971, 1988; Wadleigh et al., 1985; Canfield et al., 1993; Mozley et al., 1993; Coleman et al., 1995; Thamdrup et al., 1996; Kiriakoulakis et al., 2000; Raiswell et al.,

2000; Pearson et al., 2005; Hendry et al., 2006; Loyd et al., 2012; Dale et al., 2014)。对于碳酸盐结核, 特别是针对海相地层中的碳酸盐岩结核的形态、结构、地球化学、形成机制等已做过大量研究, Mozley (1993) 认为偏正的  $\delta^{13}\text{C}$  值在白云岩中相当普遍, 有机碳氧化和沉积速率控制碳酸盐结核的矿物学特征, 高有机碳氧化率有利于白云石形成, 低氧化率有利于方解石或菱铁矿形成。簇同位素、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  等也广泛应用于结核形成机制的研究, 但其结构生长模式仍有许多不确定因素 (Ander et al., 1991; Hudson et al., 2001; Loyd et al., 2012, 2014; Potter-Mcintyre et al., 2014; Alessandretti et al., 2015; Robert et al., 2016)。

在湖泊环境中形成的碳酸盐岩结核的研究较少。Bowen et al. (2008) 研究了布朗湖、西澳大利亚现代盐湖中的赤铁矿结核, 其形成并不需要深埋

注: 本文为国家油气重大专项 (编号 ZX201705001-01-004) 和国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (编号 2014CB239000) 联合资助的成果。

收稿日期: 2020-03-22; 改回日期: 2020-04-21; 网络发表日期: 2020-04-29; 责任编委: 任东; 责任编辑: 黄敏、蔡志慧。

作者简介: 朱如凯, 男, 1968年。教授级高级工程师, 主要从事沉积储层和非常规油气地质研究。E-mail: zrk@petrochina.com.cn。通讯作者: 崔景伟, 男, 1980年生。高级工程师, 主要从事非常规油气地质和成藏地球化学研究。E-mail: cuijingwei@petrochina.com.cn。

**引用本文:** 朱如凯, 崔景伟, 罗忠, 李森, 毛治国, 蕙克来, 苏玲. 2021. 鄂尔多斯盆地中上三叠统延长组长7段碳酸盐结核成因讨论. 地质学报, 95(11): 3442~3454. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020065.  
Zhu Rukai, Cui Jingwei, Luo Zhong, Li Sen, Mao Zhiguo, Xi Kelai, Su Ling. 2021. A discussion on the genesis of carbonate concretions in the Chang 7 Member of the Middle-Upper Triassic Yanchang Formation of Ordos basin. Acta Geologica Sinica, 95(11): 3442~3454.

作用、区域地下径流事件或长的地质时间。Potter-Mcintyre(2014)研究了美国科罗拉多州 Brushy 盆地侏罗系莫里逊组碱性盐湖中的碳酸盐、铁氧化物和磷酸盐结核特征,认为孔隙度和渗透率是影响结核大小、形态和矿物学的更重要因素,火山碎屑沉积物中的成岩流体-岩石相互作用在空间上甚至在几十厘米尺度上都是变化的。

鄂尔多斯盆地南部铜川地区露头区中上三叠统延长组长 7 段细砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质泥岩层序中分布有大量圆球状、椭球状、扁球状碳酸盐岩结核,对于其成因,目前有两种截然不同的认识,一种观点认为是热液成因壳源碳酸岩,  $\text{SiO}_2$  含量较高, Sr 和 Ba 含量较高,显示典型的火成碳酸岩特征(Xu Feng et al., 2019)。Dong Jie et al. (2017)、Li Yun et al. (2019)则认为长 7 油层组灰岩和白云岩结核为成岩早期的产物,方解石和白云石圆球粒的形成时间较早,特征与藻类习性非常相似,与产烷带微生物代谢活动引起的甲烷生成有关。

本文主要通过对碳酸盐结核岩石学、碳、氧稳定同位素、锶同位素、簇同位素特征的分析,探讨湖相碳酸盐岩结核形成过程中的流体变化特征,为古环境和古流体重建、优质烃源岩形成等研究提供基础地质资料。

## 1 样品分布

鄂尔多斯盆地南部铜川地区长 7 油层组为一套半深湖—深湖相黑色泥岩、油页岩和砂质碎屑流、浊积岩夹凝灰岩和碳酸盐岩等沉积。长 7 油层组主要出露于西起彬县、东至宜君马庄一带,也是油页岩勘探和开发的主要地区。在铜川市印台区霸王庄剖面、铜川市何家坊剖面、耀县聂家河剖面、耀县衣食村剖面、耀县背阴沟剖面、耀县聂家河、宜君县套滩、彬县水北沟等剖面长 7 油层组泥页岩中均发育大量圆球状、椭球状、扁球状碳酸盐岩结核,球体直径从几毫米至几十厘米均有。各剖面结核发育层位、结核大小、结核成分有一定差异,成分上可分为灰岩结核和白云岩结核 2 种类型。从分布产状看(图 1),这类结核分布于长 7<sup>3</sup> 油层组下部约 30 m 富有机质泥页岩中(霸王庄剖面、聂家河剖面),结核内部结构有差异,成分以方解石为主;球体横切面上明显分为两个圈层,内部圈层为灰褐色,发育龟裂纹,部分龟裂纹中充填有黑色沥青;外部圈层为灰色;在内、外部圈层过渡区,发育明显的径向裂纹和溶洞,裂纹向外部圈层尖灭,缝内充填白色方解石、石英,溶洞和

裂纹中充填有大量沥青。在铜川霸王庄长 7<sup>3</sup> 油层组下部约 30 m 泥页岩中,见各种产状及外形的碳酸盐岩结核(图 2),以灰岩结核为主,形态各异、大小不一;灰岩结核有圆锥状、椭圆状、扁圆状等多种形态类型,结核大小悬殊,个体较大的结核宽可达 70 cm、高可达 60 cm;个体较小的扁平状和椭圆状灰岩结核类型较为常见,大多顺层保存在地层中;白云岩结核主要为小型扁圆状或扁透镜状,部分白云岩结核具有环形纹,在结核 6 中,见有腹足类化石(图 2a、b),经切开结核新鲜面,在结核内部可见大量沥青分布于孔洞或沿裂缝分布,并可见龟裂纹,结核明显具有两圈层结构(图 2d)。在耀县聂家河长 7 油层组剖面约 25 m 地层中,见有多个结核,主要为透镜状白云岩结核。在东距霸王庄剖面仅 3 km 的铜川何家坊长 7 油层组剖面,以灰黑色薄层或纹层状泥岩为主,纹层状具变形层理,含少量个体较大、壳壁成分为硅质的似介形类化石,未见灰岩结核。耀州区小桥河长 7 油层组剖面主要为薄层状和结核状泥质云岩,上下紧覆油页岩。彬县水北沟长 7 油层组剖面薄层状泥晶云岩与黑色泥岩、油页岩及薄层凝灰岩互层产出。宜君县套滩长 7 油层组页岩中发育透镜状球粒灰岩结核(Dong Jie et al., 2017)。

这些结核多呈透镜状,顺层保存于页岩、粉砂质泥岩与泥质粉砂岩中,其长轴方向平行于围岩地层,未切穿层理,上覆页岩层绕过结核沉积,页岩岩层在结核上下弯曲,可以判断这些结核形成的时间较早,可能为早成岩期产物。

## 2 实验方法

薄片分析、阴极发光分析、扫描电镜分析、X 衍射分析均按相关标准进行,测试工作在中国石油天然气集团公司储层重点实验室完成。

碳、氧同位素分析:测试工作在中国石油天然气集团公司油气储层重点实验室完成。测试仪器为英国 Sercon Geo 20-20 双路进样稳定同位素质谱仪。先将待测样品与饱和磷酸分别装进样品管和样品管支管,抽真空后将其混合使之发生反应,反应温度为 72℃,反应时间 0.5 h,然后利用液氮冷阱(约 -196℃)收集二氧化碳气体,将仪器调整到正常工作状态,并把制备好的样品二氧化碳和标准二氧化碳分别接到双路进样器的两个进样口测试。标准物质为 GBW04405 和 GBW04406。给出相对 PDB 值,单位标准为 VPDB,本研究基于重复测试所得碳氧稳定同位素值误差  $\leq 0.1\%$ 。为了进一步分析结

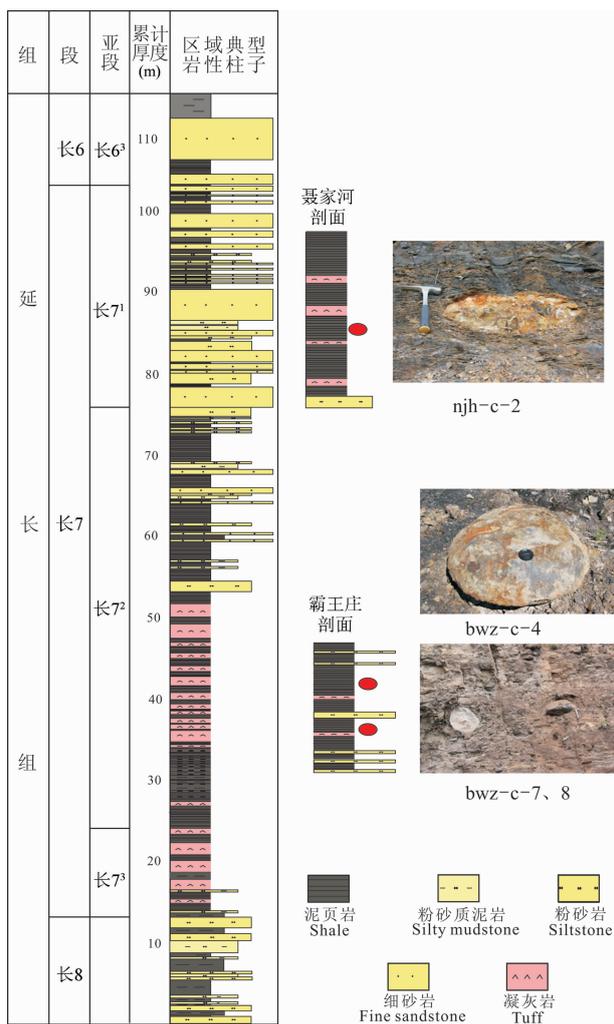


图1 鄂尔多斯盆地南部铜川地区露头区延长组长7段结核分布典型剖面图

Fig. 1 Typical section of Chang 7 Member of Yanchang Formation, in the Tongchuan area, south of Ordos basin, showing the concretion distribution

核内部不同组成部分的碳氧同位素特征,进行了结核内部不同位置样品的碳、氧同位素分析工作,选取霸王庄剖面的结核(bwz-c-2),将结核沿中轴线切开后,选用显微钻具选取结核内部不同位置的样品进行了碳、氧同位素分析。

微区碳、氧同位素分析:测试在中国石油天然气集团公司碳酸盐岩储层重点实验室完成。测试仪器为澳大利亚科学仪器公司ASI制造的SHRIMP IIe-MC。该设备配有Kimball Physics IGS-4碱金属Cs<sup>+</sup>离子源。标准样品采用宝石级的Durango磷灰石。铯源的一次离子束加速电压为15 kV,离子流强度为约3 nA,束斑直径为25 μm。离子束轰击到镀铝的样品靶上,产生0.2~0.25 nA的二次电子,用Kimball Physics ELG-5电子枪以45°角入

射到样品表面,产生约350 eV的电子中和靶上的累计电荷。每个点设置扫描两组,每组扫描六次,每次扫描积分时间设定为10 s,在两组扫描之间仪器会自动重新调整一次离子流参数使之达到最佳。首先连续测定3个Durango磷灰石标准样品,使其误差在1%以内,稳定后测定4个未知样品,1标准4个未知样品交替进行测试。

簇同位素分析:测试在中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境实验室完成。将约15 mg碳酸盐岩样品与103%磷酸(密度1.9 g/mL)在真空反应瓶中水浴25℃反应16 h。为了保证Δ47测量结果不受烃类、卤化烃类有机物的影响,磷酸法反应得到的二氧化碳先后经过冷阱I、吸附阱和冷阱II进行提纯。冷阱使用无水乙醇与液氮混合冷液,温度在-85~-90℃之间;吸附阱则使用乙二醇与液氮混合冷液,温度在-16~-14.5℃之间。收集到的高纯度二氧化碳的簇同位素分析使用美国Thermal Finnigan MAT 253型稳定同位素质谱仪。标准样品为NBS-19。该型同位素质谱仪将在双通道模式下测试质量数44~49的物质。质量数44物质的实验电压为16 V。每次测量与标准样品对比64次,每个样品平均用时2.5 h。每天测试4个样品,其中第一个和第四个为标准样品,中间两个为待测样品,实验结果将使用第四个测试样品为待测样品校正。

锶同位素分析: Sr同位素测定使用仪器为VG 354型热电离子质谱仪(TIMS)。实验所使用的标准样品为SRM987(<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.710265±0.000012)。实验流程包括样品的前处理:将样品在150℃温度下灼烧30 min,以除去有机质;之后将样品用HF+HNO<sub>3</sub>+HCl分解,经标准离子交换纯化并收集Sr进行上机测试。

## 3 测试结果

### 3.1 碳酸盐岩结核矿物学特征

分别对霸王庄剖面、聂家河剖面结核和围岩进行了全岩和黏土矿物分析,结核及围岩矿物组成主要包括石英、钾长石、斜长石、方解石、白云石、铁白云石、黏土矿物,部分结核含有菱铁矿、黄铁矿、石盐、文石、方沸石、石膏、凝灰石。霸王庄剖面结核矿物成分较纯,主体成分为方解石,方解石含量80.7%~98.3%,相邻的黑色页岩成分主要为石英、黏土矿物。仅见少量结核以发育白云石为主,例如bwz-c-4以白云石为主,bwz-c-7部分以白云石、铁

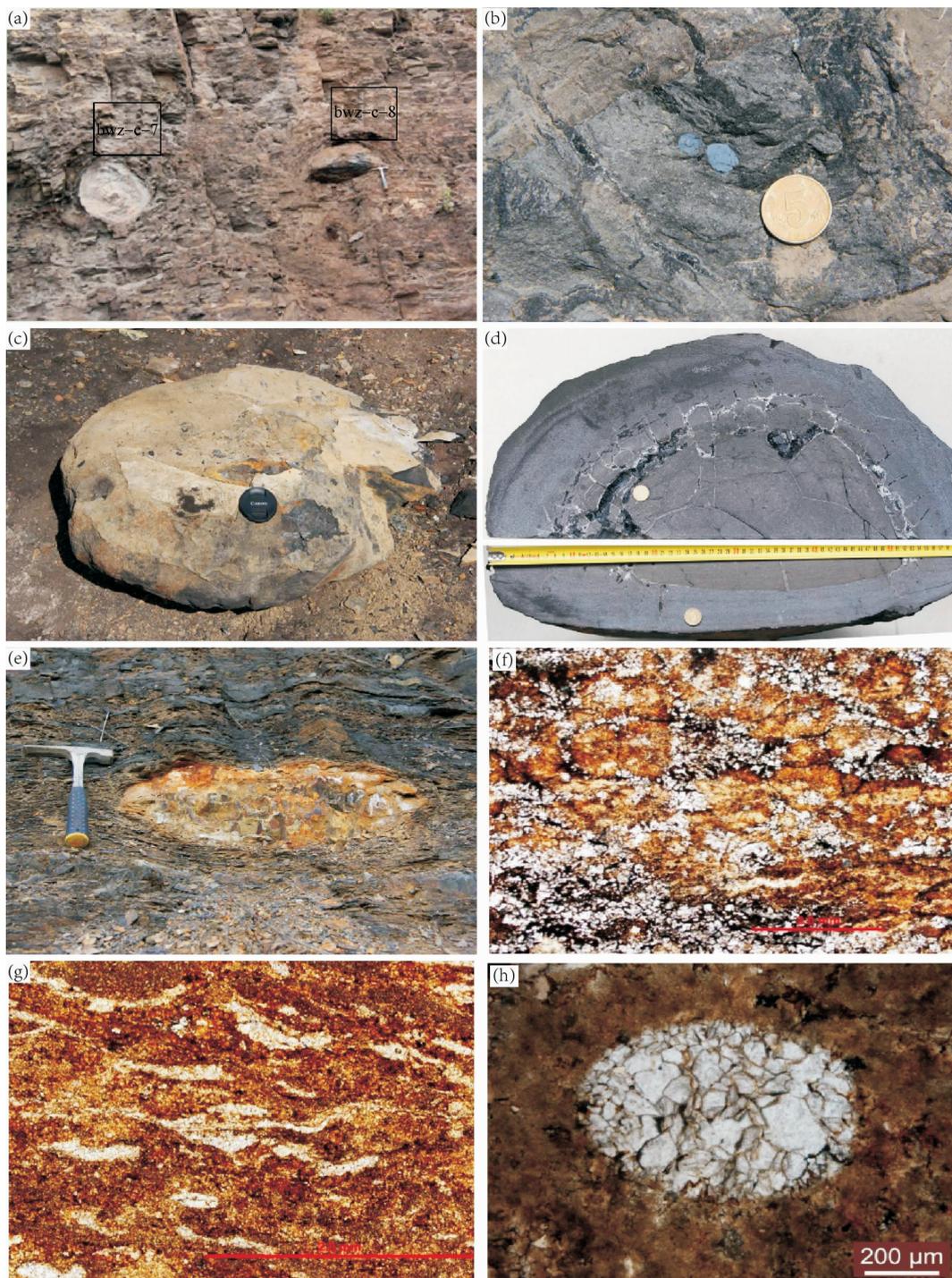


图 2 鄂尔多斯盆地延长组碳酸盐结核野外及镜下照片

Fig. 2 Photos in the field and under the microscope for the carbonate concretions in the Yanchang Formation of Ordos basin

(a)—霸王庄剖面结核 (bwz-c-7, bwz-c-8); (b)—bwz-c-6 中腹足类化石; (c)—霸王庄剖面结核 (bwz-c-2); (d)—bwz-c-2 横切面;

(e)—霸王庄剖面结核 (bwz-c-3); (f)—bwz-c-1-1-1 镜下照片; (g)—bwz-c-1-3-1; (h)—bwz-c-3 直径约 0.5 mm 的圆形颗粒

(a)—concretion (bwz-c-7, bwz-c-8) in the section of Bawangzhuang; (b)—gastropod fossil in the bwz-c-6; (c)—concretion (bwz-c-2) in

the section of Bawangzhuang; (d)—cross section (bwz-c-2); (e)—concretion (bwz-c-3) in the section of Bawangzhuang; (f)—the photo

(bwz-c-1-1-1) under the microscope; (g)—bwz-c-1-3-1; (h)—round particles with a diameter of about 0.5 mm in the bwz-c-3

白云石为主;另外,聂家河剖面结核以白云石为主。形成方解石还是白云石主要受成岩水体 Mg/Ca、盐度、形成的温度、反应动力学等影响。同一个剖面上

不同结核成分的差异也可能是埋深加大时成岩作用和/或火山灰与局部水体作用影响 (Fork et al., 1975; Talbot, 1986)。

3.2 碳酸盐岩结核碳、氧同位素地球化学特征

碳、氧同位素是反映沉积水体环境的关键参数，在碳酸盐岩成因、古气候和古环境演化等方面得到

了广泛的应用。本次研究分别对区内聂家河剖面、霸王庄剖面结核进行了碳、氧同位素分析(表 1)。聂家河剖面结核碳、氧同位素值有正有负,njh-c-1

表 1 结核碳、氧同位素分析结果

Table 1 Carbon and oxygen isotope data of concretions

剖面	结核	取样编号	层位	取样位置	岩性	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{VPDB})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}, \text{VPDB})$	古温度 $t(\text{C})$
霸王庄	bwz-c-1	bwz-c-1-1	长 7	未详细标注	黑棕色钙质结核	13.705	-11.931	38.3
		bwz-c-1-2	长 7	未详细标注	黑棕色钙质结核	12.177	-12.101	39.2
		bwz-c-1-3	长 7	未详细标注	黑棕色钙质结核	12.692	-12.618	42.0
	bwz-c-2	bwz-c-2 *	长 7	见备注	黑灰色钙质结核	9.270	-12.767	42.9
		bwz-c-2-x-1	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	1.213	-17.187	71.4
		bwz-c-2-x-2	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	0.420	-17.427	73.2
		bwz-c-2-x-3	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	1.164	-17.150	71.1
		bwz-c-2-x-4	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	2.522	-16.938	69.6
		bwz-c-2-x-5	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	12.266	-13.319	46.1
		bwz-c-2-x-6	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	10.788	-13.155	45.1
		bwz-c-2-x-7	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	9.984	-12.403	40.8
		bwz-c-2-x-8	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	10.634	-12.817	43.2
		bwz-c-2-x-9	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	11.105	-12.979	44.1
		bwz-c-2-x-10	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	10.887	-12.951	43.9
		bwz-c-2-x-11	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	10.714	-12.860	43.4
		bwz-c-2-x-12	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	12.096	-12.613	42.0
		bwz-c-2-x-13	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	11.570	-11.545	36.2
		bwz-c-2-x-14	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	13.012	-10.073	28.6
		bwz-c-2-x-15	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	4.745	-15.589	60.2
		bwz-c-2-x-16	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	2.304	-16.843	68.9
		bwz-c-2-x-17	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	-0.594	-17.485	73.6
		bwz-c-2-y-2	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	-0.082	-16.075	63.5
		bwz-c-2-y-3	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	3.805	-16.236	64.6
	bwz-c-2-y-5	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	12.676	-11.958	38.4	
	bwz-c-2-y-6	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	10.617	-12.868	43.5	
	bwz-c-2-z-1	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	-2.102	-17.865	76.5	
	bwz-c-2-z-2	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	14.189	-11.048	33.6	
	bwz-c-2-z-3	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	12.116	-12.332	40.4	
	bwz-c-2-z-4	长 7	图 3	黑灰色钙质结核	12.122	-12.780	43.0	
	bwz-c-3	bwz-c-3-1	长 7	未详细标注	褐色钙质结核	-1.005	-18.077	78.1
		bwz-c-3-2	长 7	未详细标注	灰黑色、棕褐色钙质结核	-0.795	-17.870	76.5
	bwz-c-4	bwz-c-4	长 7	未详细标注	棕黑色钙质结核	4.267	-13.998	50.1
	bwz-c-5	bwz-c-5-1	长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	9.270	-13.396	46.5
bwz-c-5-2		长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	2.357	-16.796	68.5	
bwz-c-5-3		长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	3.750	-16.721	68.0	
bwz-c-5-4		长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	8.580	-13.518	47.2	
bwz-c-6	bwz-c-6-1	长 7	未详细标注	斜层理钙质结核	-3.274	-18.297	79.8	
	bwz-c-6-2	长 7	未详细标注	角砾化钙质结核	1.439	-16.542	66.7	
	bwz-c-6-3	长 7	未详细标注	钙质结核	8.861	-13.294	45.9	
bwz-c-7	bwz-c-7	长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	6.599	-13.575	47.6	
	bwz-c-7	长 7	最顶部	黑灰色钙质结核	11.4	-14.2	51.3	
	bwz-c-7	长 7	顶部	黑灰色钙质结核	10.977	-14.513	53.3	
	bwz-c-7	长 7	中部	黑灰色钙质结核	9.070	-14.627	54	
	bwz-c-7	长 7	底部	黑灰色钙质结核	10.546	-14.707	54.5	
	bwz-c-7	长 7	最底部	黑灰色钙质结核	11.600	-14.000	50.1	
bwz-c-8	bwz-c-8	长 7	未详细标注	灰黑色钙质结核	2.440	-15.014	56.5	
聂家河	njh-c-1	njh-c-1	长 7	未详细标注	黑灰色钙质结核	-4.490	-15.529	
	njh-c-2	njh-c-2	长 7	中部	黑灰色钙质结核	13.223	-9.253	
		njh-c-2	长 7	边缘	黑灰色钙质结核	12.576	-10.116	

注: \* bwz-c-2 为簇同位素分析结果,所用样品为 bwz-c-2-x-7。

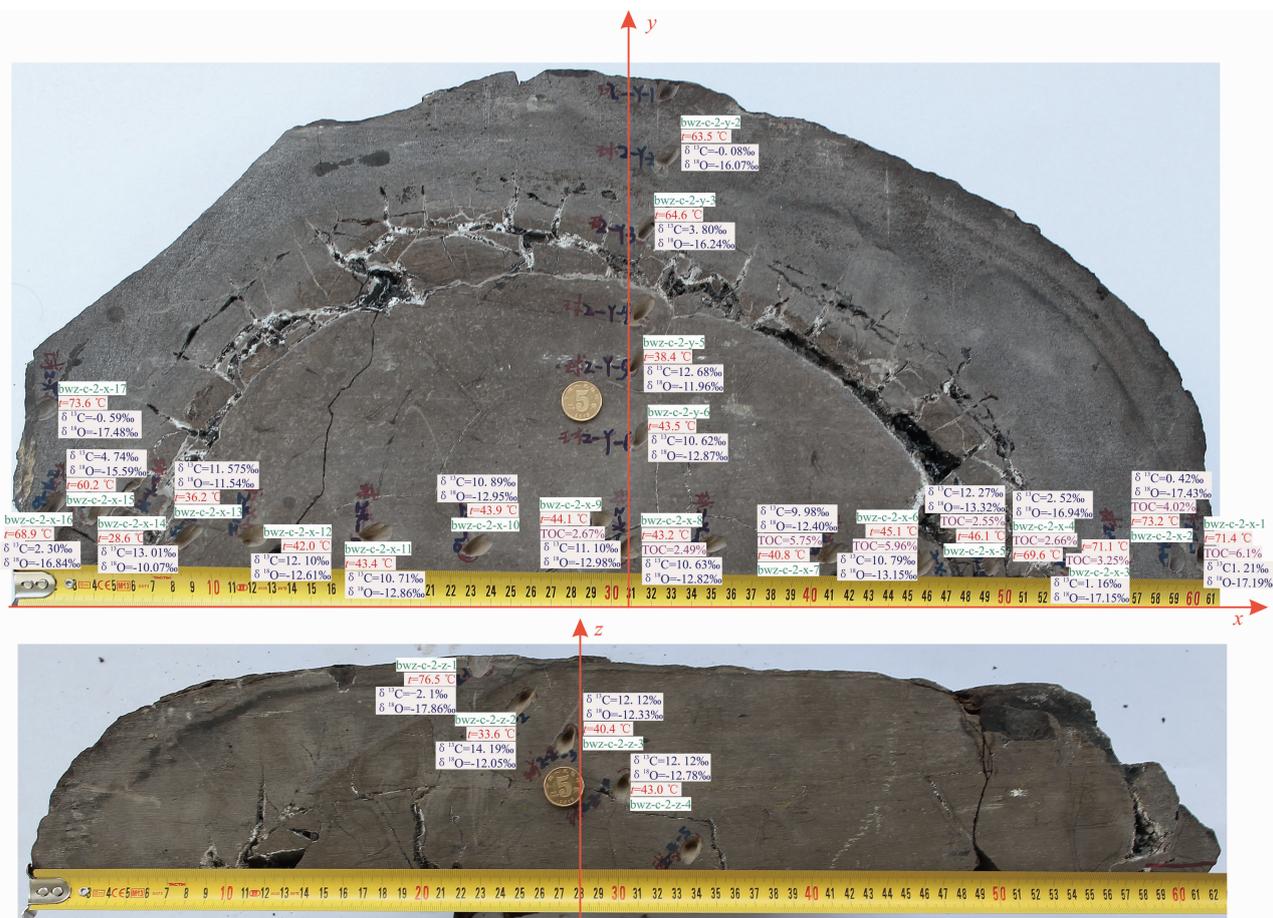


图 3 霸王庄剖面结核(bwz-c-2)内部碳、氧同位素分布图

(其中,上图为水平方向横切面,分别标注为  $x$  和  $y$  方向,下图为垂直方向标注为  $z$ )

Fig. 3 Distribution map of carbon and oxygen isotopes in concretion (bwz-c-2) in the section of Bawangzhuang

(upper one is horizontal cross section, marked with  $x$  and  $y$  directions respectively; lower one is vertical direction, marked with  $z$ )

的  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) 为  $-4.490\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  (VPDB) 氧同位素值为  $-15.529\%$ , njh-c-2 的  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) 为  $12.576\% \sim 13.223\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  (VPDB) 氧同位素值为  $-9.253\% \sim -10.116\%$ 。霸王庄剖面结核碳、氧同位素分析结果显著特征是碳同位素值偏正,  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) 为  $-3.274\% \sim 14.189\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  (VPDB) 氧同位素值为  $-18.297\% \sim -10.073\%$ , 在结核的不同部位, 碳同位素值差异大(图 3)。从上述分析结果看, 结核碳、氧同位素与已知的上三叠统中保存较好的腕足壳体碳、氧同位素值 ( $\delta^{13}\text{C}$  值:  $-0.5\% \sim +3.0\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值:  $-3.9\% \sim -0.6\%$ ) 和珊瑚体 ( $\delta^{13}\text{C}$ :  $+2.5\% \sim +3.5\%$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  值:  $-4\% \sim -2\%$ ) 比较, 氧同位素值强烈负偏, 碳同位素值强烈正偏。无论是以白云石为主要成分的聂家河剖面结核样品还是以方解石为主要成分的霸王庄剖面结核, 碳、氧同位素均偏正。

### 3.3 结核锶同位素特征

锶同位素由于其特殊的地球化学行为, 广泛应

用于海相地层定年和对比、海平面变化、造山运动与古气候、盆地沉降史、非海相影响程度评价、海相和非海相化石的区分、现代岩溶和地下水循环、成岩作用等众多领域 (McArthur et al., 2001; Wierzbowski et al., 2012)。海水的锶同位素组成主要受壳源和幔源两个锶来源的控制, 壳源锶主要由大陆古老岩石风化提供,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  的全球平均值为 0.7119, 幔源锶主要由洋中脊热液系统或与深大断裂有关的热液流体提供,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  平均值为 0.7035。河、湖水中的锶与海水中的锶来源物质不同, 河、湖水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  明显高于海水, 如现代海水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.709; 河水中的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  为 0.711 (Wadleigh, 1985)。现代黄河的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  平均值 0.7111, 中国河北境内桑干河  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值 0.711721  $\sim$  0.711508, 壶流河  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  为 0.709960; 渤海湾盆地济阳拗陷湖相沙河街组沙一段钙质超微化石的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  比值为 0.71121  $\sim$  0.71168, 平均 0.71146,

沙四段2个钙质超微化石样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.71118~0.71184,平均0.71151。河北泥河湾剖面上新世至更新世河湖相沉积物中有孔虫样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.711190~0.712018。中国酒泉盆地白垩系下沟组湖相核形石藻灰岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为0.71321(Huang Sijing et al., 2001, 2002)。

本次研究选取了bwz-c-2结核进行锶同位素分析(表2), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为0.711222~0.711594,平均值为0.711382,外圈层样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值略高于内圈层样品,总体高于三叠纪末全球海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值(0.7077)(Huang Sijing et al., 2001, 2002),与上述典型内陆湖盆碳酸盐岩锶同位素相近,主要为壳源锶。霸王庄结核锶同位素比背阴沟锶同位素值略高,可能由于埋藏成岩作用的进行、有机质脱羧基作用造成的成岩介质pH值的降低,长石等(铝)硅酸盐溶解作用带来的放射性成因锶的加入,使锶同位素比值增加。

表2 霸王庄样品锶同位素分析结果

Table 2 The analytic results of strontium isotope for the samples in Bawangzhuang

样品编号	层位	岩性	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm\sigma$
bwz-c-2-x-11	三叠系	碳酸盐岩	0.711365	0.000002
bwz-c-2-x-13	三叠系	碳酸盐岩	0.711594	0.000004
bwz-c-2-y-5	三叠系	碳酸盐岩	0.711345	0.000005
bwz-c-2-z-4	三叠系	碳酸盐岩	0.711222	0.000003
平均值			0.711382	

## 4 碳酸盐岩结核成因探讨及其意义

### 4.1 结核簇同位素分析及古温度计算

簇是指包含2个及2个以上重同位素(稀有同位素)的同位素体,这些同位素体具有特殊的物理和化学属性,区别于常规的稳定同位素。碳酸盐矿物中的 $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ 丰度对矿物的生长温度比较敏感,通过对碳酸盐簇同位素( $\Delta 47$ )测定,可确定矿物生长的古温度,而不依赖于碳酸盐矿物生长的流体(水)信息(比如 $\delta^{18}\text{O}$ );此外,利用 $\Delta 47$ 和矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ ,反过来还可确定矿物生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$ (Eiler, 2007)。目前,利用碳酸盐的簇同位素所恢复的碳酸盐的生长温度和古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ ,已经在古气候重建、古高

度恢复、碳酸盐岩成岩作用等方面广泛应用(Dennis et al., 2010, 2011, 2013; Eiler, 2011; Ferry et al., 2011; Lechler et al., 2013; Loyd et al., 2014; Wacker et al., 2014)。

很多学者研究认为,如果能够获得碳酸盐岩及其成岩流体的氧同位素值,就可以计算出碳酸盐岩的成岩温度,如Friedman et al. (1977)总结前人资料绘制了方解石(白云石)和成岩流体的氧同位素值与灰岩(白云岩)沉淀析出时温度的函数曲线,所得出的拟合公式通常被用来模拟方解石(白云石)化时的温度。根据公式,基于 $\Delta 47$ 测温技术得到的碳酸盐矿物的成岩温度,结合测得的矿物氧同位素,就可以恢复出古流体的氧同位素。

$$1000\alpha_{\text{calcite}-\text{H}_2\text{O}} = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 2.89 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - 1000 \ln \alpha_{\text{calcite}-\text{water}} \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 1.03091 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.91 \quad (3)$$

将 $T = 333.4215669 \text{ K}$ 带入方程(1)求得

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite}-\text{water}} = 22.11675963$$

将 $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite(V-PDB)}} = -18.36288319$ 与

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite}-\text{water}} = 22.11675963$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{water(V-PDB)}} = -40.47964282$$

将 $\delta^{18}\text{O}_{\text{water(V-PDB)}} = -40.47964282$ 带入(3)中

$$\text{求得 } \delta^{18}\text{O}_{\text{water(SMOW)}} = -10.82086858$$

式中: $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ 为方解石的氧同位素值, $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ 为成岩流体的氧同位素值, $T$ 为热力学温度(K)。

本次研究选取霸王庄剖面bwz-c-2结核,进行了氧同位素分析(表3),bwz-c-2样品 $\Delta 47$ 值为0.633,计算形成温度值为42.9°C,详细的 $\Delta 47$ 和碳酸盐岩转化公式见文献Cui et al., 2019a。

### 4.2 碳酸盐岩结核内部碳、氧同位素特征、古温度变化

霸王庄剖面结核bwz-c-2样品,扁椭球体状,直径约62 cm,宽度约50 cm,高度约20 cm,以方解石为主。球体横切面上明显分为两个圈层,内部圈层为灰褐色,发育龟裂纹,部分龟裂纹中充填有黑色沥青;外部圈层为灰色,局部见灰黑色泥灰色条带状泥砾;在内、外部圈层过渡区,发育明显的径向裂纹和溶洞,裂纹向外部圈层尖灭,缝内充填白色方解石、

表3 样品氧同位素分析结果

Table 3 The analytic results of oxygen isotope

	$\delta^{13}\text{C}/12\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}/16\text{O}$	$\Delta 47\text{-WE}$	$\Delta 47\text{-AF}$	$\Delta 47\text{-RF corr}$	$t(\text{C})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}(\text{‰}, \text{SMOW})$
NB4-1-SA(标样)	-1.422	-8.543	-0.484	0.483	0.474	91.6	
bwz-c-2	9.270	-12.767	-0.335	0.642	0.633	42.9	-7.993

石英,溶洞和裂隙中充填有大量沥青。

#### 4.2.1 结核 bwz-c-2 不同部位碳氧同位素特征、古温度变化

选取结核不同部位样品进行碳、氧同位素分析,内、外部圈层  $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)、 $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)值差异大。内部圈层碳同位素明显偏正, $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)值  $9.98\text{‰} \sim 14.19\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)值  $-13.32\text{‰} \sim -10.07\text{‰}$ ,没有明显的变化趋势;外部圈层  $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)值  $4.74\text{‰} \sim -0.59\text{‰}$ ,由内向外, $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)值减少,以至出现负值, $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)值  $-17.86\text{‰} \sim -15.59\text{‰}$ ,变化规律不明显(图 2)。碳同位素值内层较外层偏重的原因在于随着埋藏深度和温度的增加产甲烷菌的活动逐渐降低,对应的甲烷含量会降低,水体中碳酸氢根的碳同位素偏重的幅度会降低并逐渐进入热催化脱羧阶段(图 4)。

根据 bwz-c-2 样品的簇同位素分析,求得古成岩流体的氧同位素值,再计算结核不同部位样品的形成古温度,结核内部圈层形成古温度为  $28.6 \sim 46.1\text{℃}$ ,外部圈层形成古温度为  $60.2 \sim 73.6\text{℃}$ 。

#### 4.2.2 结核 bwz-c-2 不同部位微区碳氧同位素特征、古温度变化

为了探讨结核不同部位成分、结构差异的成因,分别选取了霸王庄剖面 bwz-c-2、bwz-c-6、bwz-c-7 三个结核,开展了激光显微取样 C、O 同位素分析。

结核 bwz-c-2 不同部位制成两块薄片 bwz-c-2(中部)、bwz-c-2(边部),在 bwz-c-2(中部)分别进行了三个不同视域(不同组分)的激光碳氧同位素分析,碳氧同位素值变化不大,计算的温度分别为

$47\text{℃}$ 、 $44.1\text{℃}$ 、 $48.5\text{℃}$ ,代表一种成岩早期的碳酸盐沉积作用。bwz-c-2(边部)分别进行了 3 个视域的分析,碳氧同位素值变化较大,氧同位素值三个主要的数值区间  $-14.438\text{‰} \sim -14.1315\text{‰}$ 、 $-15.964\text{‰}$ 、 $-18.216\text{‰}$ ,碳同位素值有三个主要数值区间,分别为  $2.256\text{‰} \sim 2.828\text{‰}$ 、 $5.311\text{‰} \sim 5.251\text{‰}$ 、 $7.874\text{‰} \sim 8.95\text{‰}$ ,计算的温度值变化区间为  $50.9 \sim 79.2\text{℃}$ 。

在 bwz-c-7 结核两块样品,氧同位素变化不大,计算的温度值范围为  $56.2 \sim 58.5\text{℃}$ 。bwz-c-6-2 样品中,不同位置碳、氧同位素存在一定变化,但变化不大。

#### 4.3 碳酸盐岩结核成因讨论

根据前述岩石学、同位素地球化学的分析,作者认为鄂尔多斯盆地南缘霸王庄、聂家河等剖面长 7 油层组中富有机质页岩中的结核, $\delta^{13}\text{C}$  强烈正偏,可能是发酵带内细菌参与的甲烷生成作用导致的,甲烷菌活动引起有机质碳同位素分馏(图 4,图 5)。

碳在自然界主要以自然碳、氧化碳和还原碳三种形式存在,碳同位素的演变主要与两条循环途径相关:①碳同位素交换,即  $\text{CO}_2$  气体与各种水溶碳酸根原子团之间的碳同位素交换反应使碳酸盐富集  $^{13}\text{C}$ ,总的来说, $^{13}\text{C}$  趋于富集在碳的高价化合物中,即  $\text{CH}_4$ ( $^{13}\text{C}$  最亏损) $\rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ ( $^{13}\text{C}$  最富集)(Zheng Yongfei et al., 2000);②生物动力学效应,即大气中的  $\text{CO}_2$  经光合作用进入生物圈,尔后生物死亡后碳被埋藏,经氧化分解成为岩石圈中的一部分,如油、气、煤及碳酸盐矿物中的碳。碳同

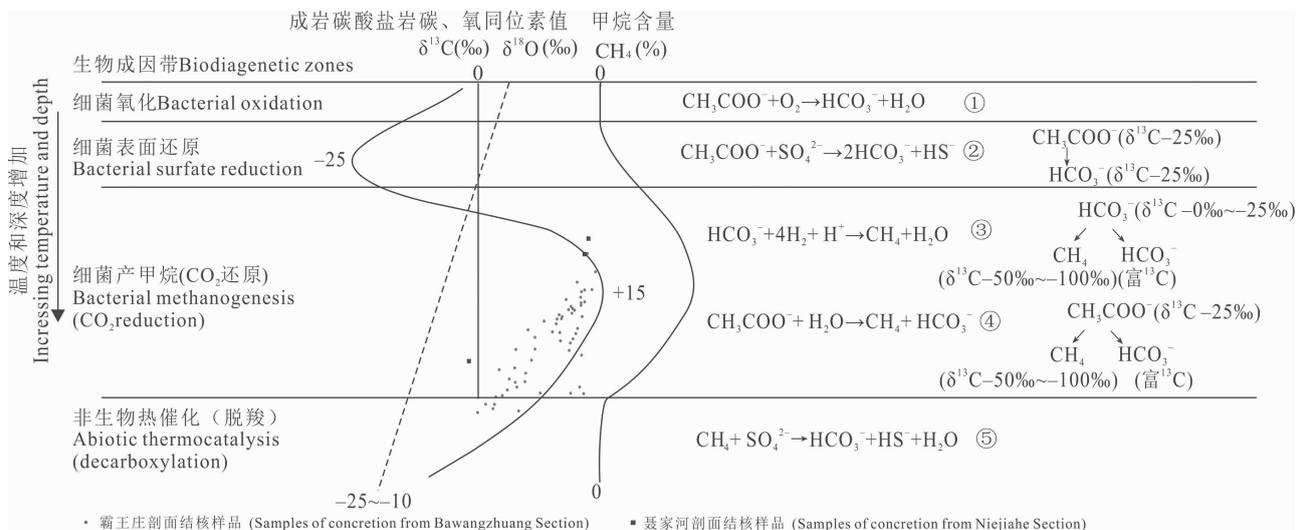


图 4 不同作用带的碳氧同位素特征(底图据 Talbot,1986,1990; Mazzullo, 2000)

Fig. 4 The characteristics of carbon and oxygen isotopes of different zones (after Talbot, 1986, 1990; Mazzullo, 2000)

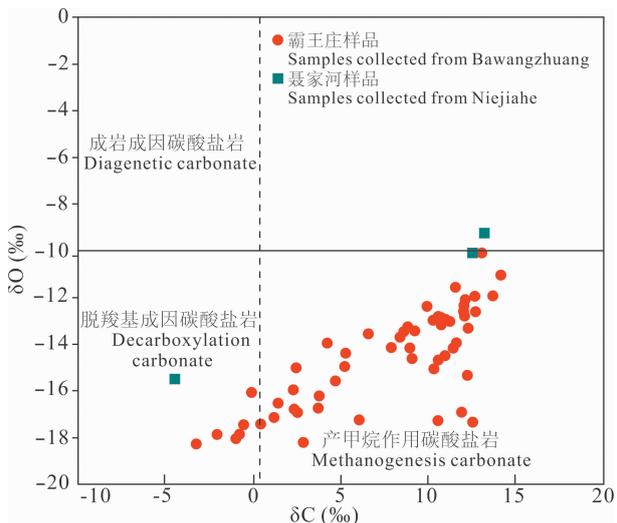


图5 铜川地区结核碳、氧同位素分布图(底图据 Irwin, 1977)

Fig. 5 Distribution map of carbon and oxygen isotopes of concretions in the Tongchuan area (after Irwin, 1977)

位素变化与沉积环境演变密切相关,富 $^{12}\text{C}$ 的有机质埋藏或再氧化、火山活动消耗 $^{13}\text{C}$ 、地幔 $\text{CO}_2$ 进入海洋一大气圈、甲烷突变、缺氧底层水的倾覆等均能引起 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。霸王庄剖面与聂家河剖面碳酸盐结核的碳同位素正偏可能与产甲烷带微生物代谢活动引起的甲烷生成作用有关。

湖相碳酸盐沉积物中碳同位素值的变化受湖水中溶解无机碳同位素组成以及溶解无机碳(TDIC)与碳酸盐沉淀矿物之间分馏效应的控制(Le Guerroué et al., 2006; Wang Chunlian et al., 2013);此外,其还受水体的盐度、温度、深度、氧化还原条件、生物作用以及水体与碳酸盐矿物之间的碳分馏系数影响。一般来说,盐度升高, $\delta^{13}\text{C}$ 值增大,水体深度增加, $\delta^{13}\text{C}$ 降低,缺氧还原条件下 $\delta^{13}\text{C}$ 降低,生物降解可使 $\delta^{13}\text{C}$ 变轻(Zheng Yongfei et al., 2000)。此外,碳同位素还受湖水滞留时间、富含 $^{12}\text{C}$ 的有机质的埋藏量以及埋藏速度影响(Mckenzie, 1985)。碳同位素组成受温度变化影响较小,温度每上升 $1^\circ\text{C}$ ,仅增加 $0.035\text{‰}$ (Drummond et al., 1995; Arenas et al., 1997; Leng et al., 2004)。

与微生物代谢活动有关的碳酸盐矿物具有特殊的碳同位素组成,需氧化带、硫酸盐还原带和热成熟带 $\text{CO}_2$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值相应为 $0\text{‰}$ 、 $-25\text{‰}$ 和 $-15\text{‰}$ ,与硫酸盐还原作用、甲烷厌氧氧化作用及嗜盐喜氧细菌有氧呼吸作用有关的碳酸盐矿物碳同位素总体呈强烈负偏;发酵带 $\text{CO}_2$ 出现 $^{13}\text{C}$ 高度富集的现象, $\delta^{13}\text{C}$ 可达 $+15\text{‰}$ ,并得到细菌作用模拟实验的证实,产甲烷古菌的代谢活动可以引起有机物质碳同位素

的分馏并形成贫 $^{13}\text{C}$ 的 $\text{CH}_4$ 和富 $^{13}\text{C}$ 的 $\text{CO}_2$ ,与产烷带甲烷生成作用相关的碳酸盐碳同位素则多为正偏。

为了进一步探讨有机质与碳同位素关系,选取结核bwz-c-2不同部位样品进行TOC(总有机碳)分析(表4),结核内部圈层从内向外,TOC含量逐步增加(bwz-c-2-x-9样品TOC值 $2.67\%$ →bwz-c-2-x-6样品TOC值 $5.96\%$ )。结核外部圈层从内向外,TOC含量也逐步增加(bwz-c-2-x-4样品TOC值 $2.66\%$ →bwz-c-2-x-1样品TOC值 $6.10\%$ )。但与 $\delta^{13}\text{C}$ 值关系不明显,其原因还需进一步探索。

表4 鄂尔多斯盆地南部铜川地区bwz-c-2结核不同部位TOC分析结果

Table 4 The analytic results of TOC in different parts of concretions from the Tongchuan area, south of Ordos basin

样品编号	TOC(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	样品编号	TOC(%)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
bwz-c-2-x-1	6.10	1.21	bwz-c-2-x-5	2.55	12.27
bwz-c-2-x-2	4.02	0.42	bwz-c-2-x-6	5.96	10.79
bwz-c-2-x-3	3.25	1.16	bwz-c-2-x-7	5.75	9.98
bwz-c-2-x-4	2.66	2.52	bwz-c-2-x-8	2.49	10.63
			bwz-c-2-x-9	2.67	11.10

温度是影响湖相碳酸盐岩氧同位素组成的重要因素,据平衡方程计算,温度每升高 $1^\circ\text{C}$ ,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值降低 $0.24\text{‰}$ (Talbot, 1990; Li et al., 1997)。流体氧同位素组成偏重可能是深部来源热液流体的一种典型特征。长7沉积时期,盆地周围火山、地震活动频发,延长组中广泛发育火山灰沉积,如在衣食村剖面约30 m地层中共识别出156层毫米-厘米级的凝灰岩层(Cui et al., 2019b),在彬县水北沟见白云石化蚀变凝灰岩。

根据研究古地温分析结果(Ren Zhanli et al., 2017),鄂尔多斯盆地平均古地温梯度为 $2.93^\circ\text{C}/100\text{m}$ ,属于中地温场。根据前述计算的古温度值,推算结核内部圈层形成时古埋深大约在970~1570 m左右,外部圈层形成时古埋深大约在2000~2500 m(图6)。

根据前述分析,长7沉积时,湖泊水体较深,沉积了大量富有机质泥页岩,富有机质页岩在成岩过程中,泥岩压实,大量地层水排出,由于发酵带产甲烷古菌的代谢活动,发酵细菌在无 $\text{SO}_4^{2-}$ 和还原环境下分解有机质,释放出轻同位素的甲烷,使残余的 $\text{HCO}_3^-$ 富集重同位素。由于泥岩的孔隙很小,地下水很难流通,外来的 $\text{HCO}_3^-$ 极少,绝大多数 $\text{HCO}_3^-$ 是泥岩中有机质经各种反应生成的,

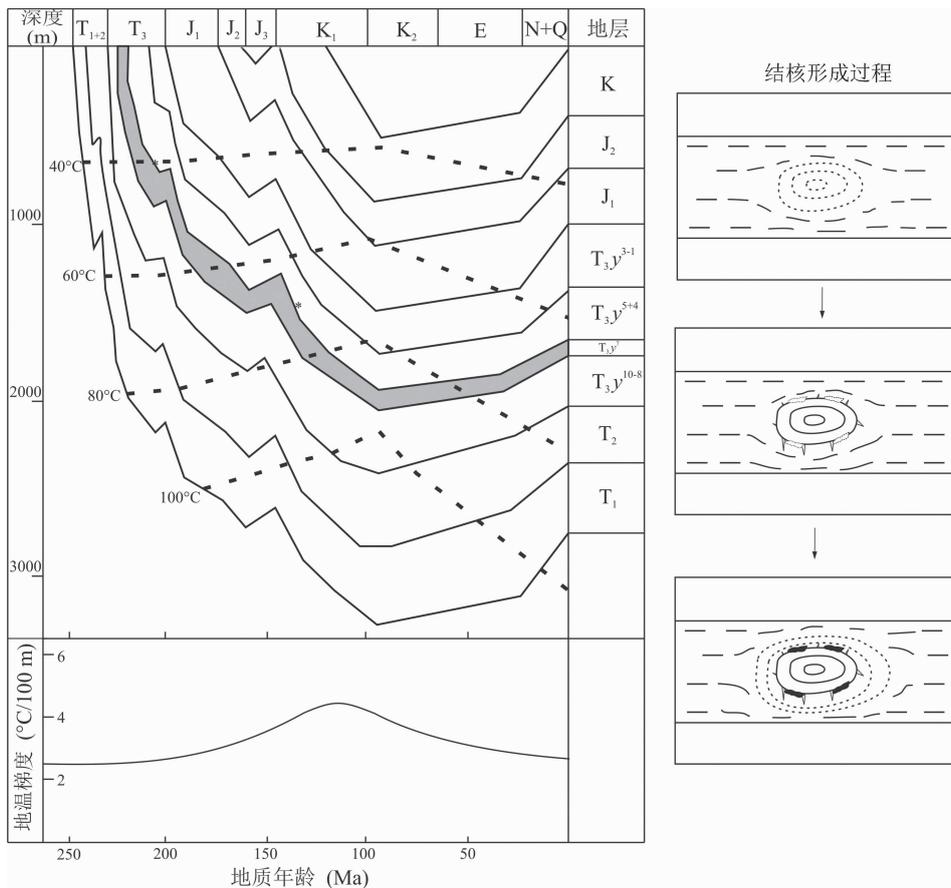


图 6 铜川地区地层埋藏演化史与结核成因模式示意图

Fig. 6 The burial and evolution history of the strata and genetic pattern of the concretion in the Tongchuan area

$\text{HCO}_3^-$  和地层中  $\text{Ca}^{2+}$  结合, 形成了碳酸盐岩结核内圈层, 该阶段是埋藏有机质的初步演化阶段, 也是有机质向石油转化的第一个阶段, 这一发酵作用带可以从约 400 m 的深度持续至约 1000 m 的深度; 由于泥岩是相对封闭体系, 当内部孔隙中阳离子消耗以后, 没有补充, 所以该阶段的方解石 (结核) 碳同位素值基本可以保持其形成时的碳同位素特征,  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) 值稳定在 9.98‰~14.19‰ 左右, 成岩温度较低,  $\delta^{18}\text{O}$  (VPDB) 值 -13.32‰~-10.07‰, 计算温度 28.6~46.1℃。一般认为甲烷古菌可在 5~45℃ 范围内存活, 在 35℃ 时最为活跃。因此, 该阶段也是生物气生气强度最大的阶段, 结核内沥青等效镜质体反射率测定值为 0.32%, 热成熟度与前面分析结果一致。至早白垩纪末期, 盆地内有一次较大范围的地层抬升活动 (Ren Zhanli et al., 2017), 地层剥蚀厚度约 1000 m, 结核表面产生了大量的溶蚀作用, 形成溶洞和裂缝, 充填方解石和石英。随后地层发生稳定的沉降, 埋深至 2000 m 左右时, 由于成岩作用中脱羟基作用, 产生烃类和  $\text{CO}_2$ , 流体成分发生了变化, 成岩温度较高, 在早期

结核的基础上, 进一步发生方解石的沉淀, 结核不断生长, 形成结核外圈层,  $\delta^{18}\text{O}$  (VPDB) 值 -17.86‰~-15.59‰, 形成古温度为 60.2~73.6℃。

## 5 结论

(1) 鄂尔多斯盆地南缘铜川地区长 7 油层组油页岩中富含灰岩和白云岩两种类型的结核, 结核中富含方解石和白云石球粒, 绝大部分球粒都保存完整。

(2) 长 7 油层组泥页岩中结核 (A 类结核) 的  $\delta^{13}\text{C}$  明显重于晚三叠世  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范围, 与现代沉积剖面发酵带和细菌作用模拟实验  $\text{CO}_2$  产物可能出现的  $^{13}\text{C}$  高度富集的现象相一致, 可能与产烷带微生物代谢活动引起的甲烷生成有关, 碳酸盐结核中方解石和白云石圆球粒的形成可能是蓝细菌细胞方解石化或白云石化的结果。

(3) 泥页岩中的结核通常与有机质分解过程中产生的成岩矿物有关, 碳酸盐结核的发育往往与有机质含量较高有关, 它们通常是微生物作用的产物。长 7 油层组富含的碳酸盐结核可能指示了其优质的

烃源岩及良好的生烃能力,有机地化和孢粉分析也都表明长7油层组优质烃源岩有机质丰度高,类型好,湖泊生产力极高。

## References

- Alessandretti L, Warren L V, Machado R, Novello V F, Sayeg I J. 2015. Septarian carbonate concretions in the Permian Rio do Rasto Formation: birth, growth and implications for the early diagenetic history of southwestern Gondwana succession. *Sedimentary Geology*, 326: 1~15.
- Ander Desrochers, Ihsan S. AL-AASM. 1991. The formation of septarian concretions in Queen Charlotte Islands, B. C.: evidence for microbially and hydrothermally mediated reactions at shallow burial depth. *Journal of Sedimentary Research*, 63: 282~294.
- Arenas C, Casanova J, Pardo G. 1997. Stable-isotope characterization of the Miocene lacustrine systems of Los Monegros (Ebro Basin, Spain): paleogeographic and paleoclimatic implications. *Paleogeography Palaeoclimatology Paleocology*, 128(1-4): 133~155.
- Bowen B B, Benison K C, Oboh-Ikuenobe F E, Story S, Mormile M R. 2008. Active hematite concretion formation in modern acid saline lake sediments, Lake Brown, Western Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 268: 52~63.
- Canfield D E, Jorgensen B B, Fossing H, Glud R, Gundersen J, Ramsing N B, Thamdrup B, Hansen J W, Nielsen L P, Hall P O J. 1993. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology*, 113 (1-2): 27~40.
- Coleman M L, Raiswell R. 1995. Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model. *American Journal of Science*, 295: 282~308.
- Cui J W, Li S, Mao Z G. 2019a. Oil-bearing heterogeneity and threshold of tight sandstone reservoirs: a case study on Triassic Chang 7 Member, Ordos basin. *Marine and Petroleum Geology*, 104: 180~189.
- Cui J W, Zhu R K, Luo Z, Li S. 2019b. Sedimentary and geochemical characteristics of Triassic Chang 7 Member shale in southeastern Ordos basin, Central China. *Petroleum Science*, 16(2): 285~297.
- Curtis C D, Coleman M L. 1986. Contrils on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences. Special Publication-Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 38: 23~34.
- Dale A, John C M, Mozley P S, Smalley P C, Muggerridge A H. 2014. Time-capsule concretions: unlocking burial diagenetic processes in the Mancos shale using carbonate clumped isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 394: 30~37.
- Dennis K J, Affek H P, Passey B H, Schrag D P, Eiler J M. 2011. Defining an absolute reference frame for 'clumped' isotope studies of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (22): 7117~7131.
- Dennis K J, Schrag D P. 2010. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4110~4122.
- Dennis K J, Cochran J K, Landman N H, Schrag D P. 2013. The climate of the Late Cretaceous: new insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil. *Earth and Planetary Science Letters*, 362: 51~65.
- Dong Jie, Hu Zuwei, Yuan Xiaoqi, He Jing, Li Yun, Wang Yulong. 2017. The carbonate concretions of Chang-7 and their hydrocarbon significance in southern Ordos basin, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 44 (5): 553~564 (in Chinese with English abstract).
- Drummond C N, Patterson W P, Walker J C G. 1995. Climatic forcing of carbon-oxygen isotopic covariance in temperate-region marl lakes. *Geology*, 23(11): 1031~1034.
- Eiler J M. 2007. "Clumped-isotope" geochemistry: the study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262: 309~327.
- Eiler J M. 2011. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*, 30 (25): 3575~3588.
- Ferry J M, Passey B H, Vasconcelos C, Eiler J M. 2011. Formation of dolomite at 40~80°C in the Latemar carbonate build up, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry. *Geology*, 39(6): 571~574.
- Fork R L, Land L S. 1975. Mg/Ca ration and salinity: two controls over crystallization of dolomite. *AAPG Bulletin*, 59: 60~68.
- Friedman I, O'Neil J R. 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Data of Geochemistry. U. S. Geology Survey, Houston.
- Hendry J P, Pearson M J, Trewin N H, Fallick A E. 2006. Jurassic septarian concretions from NW Scotland record interdependent bacterial, physical and chemical processes of marine mudrock diagenesis. *Sedimentology*, 53: 537~565.
- Huang Sijing, Shi He, Liu Jie, Shen Licheng. 2001. Progress in strontium isotope stratigraphy. *Advance in Earth Sciences*, 16 (2): 194~200 (in Chinese with English abstract).
- Huang Sijing, Shi He, Zhang Meng, Shen Licheng, Wu Wenhui. 2002. Application of strontium isotope stratigraphy to diagenesis research. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(3): 359~366 (in Chinese with English abstract).
- Hudson J D, Coleman M L, Barreiro B A, Hollingworth N T J. 2001. Septarian concretions from the Oxford Clay (Jurassic, England, UK): involvement of original marine and multiple external pore fluids. *Sedimentology*, 48: 507~531.
- Irwin H, Curtis C D, Coleman M L. 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 269: 209~213.
- Kiriakoulakis K, Marshall J, Wolff G. 2000. Biomarkers in a Lower Jurassic concretion from Dorset (UK). *Journal of the Geological Society of London*, 157: 207~220.
- Le Guerroué E, Allen P A, Crozzi A. 2006. Chemostratigraphic and sedimentological framework of the largest negative carbon isotopic excursion in Earth history: the Neoproterozoic Shuram Formation (Nafun Group, Oman). *Precambrian Research*, 146 (1): 68~92.
- Lechler A R, Niemi N A, Hren M, Lohmann K C. 2013. Palaelevation estimates for the northern and central proto-basin and range from carbonate clumped isotope thermometry. *Tectonics*, 32(3): 295~316.
- Leng M J, Marshall J D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews*, 23(7-8): 811~831.
- Li H C, Ku T L. 1997.  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  covariance as a palaeohydrological indicator for closed-basin lakes. *Paleogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 133(1-2): 69~80.
- Li Yun, Hu Zuwei, Liu Can, Dong Jie, He Jing, Yuan Xiaoqi, Wei Yang. 2019. Characteristics of authigenic carbonate minerals in carbonate concretions of the Chang 7 oil-bearing interval of Upper Triassic Yanchang Formation in Weibei area, Ordos basin. *Journal of Palaeogeography*, 21(4): 577~588 (in Chinese with English abstract).
- Lloyd S J, Corsetti F A, Eiler J M, Tripati A K. 2012. Determining the diagenetic conditions of concretion formation: assessing temperatures and pore waters using Clumped isotopes. *Journal of Sedimentary Research*, 82: 1006~1016.
- Lloyd S J, Dickson A D, Boles J R, Tripati A K. 2014. Clumped-isotope constraints on cement paragenesis in septarian concretions. *Journal of Sedimentary Research*, 84: 1170~1184.
- Mazzullo S J. 2000. Organogenic dolomitization in peritidal to deep-sea sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 70(1): 10

- ~23.
- McArthur J M, Howarth R J, Bailey T R. 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3; best fit to the marine Sr isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology*, 109: 155~170.
- McKenzie J A. 1985. Carbon isotopes and productivity in the lacustrine and marine environment. In: Strunn W, ed. *Chemical Processes in Lakes*. New York: Wiley, 99~118.
- Mozley P S, Burns S. J. 1993. Oxygen and Carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: an overview. *Journal of sedimentary research*, 63: 73~83.
- Pearson M J, Nelson C S. 2005. Organic geochemistry and stable isotope composition of New Zealand carbonate concretions and calcite fracture fills. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 48: 395~414.
- Potter-McIntyre S L, Chan M A, Mcpherson B J. 2014. Concretion formation in volcanoclastic host rocks: evaluating the role of organics, mineralogy, and geochemistry on early diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, 84: 875~892.
- Raiswell R. 1971. The growth of Cambrian and Liassic concretions. *Sedimentology*, 17: 147~171.
- Raiswell R. 1987. Non-steady state microbial diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones. *Geological Society of London Special Publications*, 36: 41~54.
- Raiswell R. 1988. Evidence for surface reaction-controlled growth of carbonate concretions in shales. *Sedimentology*, 35: 571~575.
- Raiswell R, Fisher Q. 2000. Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. *Journal of the Geological Society*, 157: 239~251.
- Ren Zhanli, Yu Qiang, Cui Junping, Qi Kai, Chen Zhanjun, Cao Zhanpeng, Yang Peng. 2017. Thermal history and its controls on oil and gas of the Ordos Basin. *Earth Science Frontiers*, 24(3): 137~148 (in Chinese with English abstract).
- Robert R G, John S V. 2016. Growth mechanisms and geochemistry of carbonate concretions from the Cambrian Wheeler Formation (Utah, USA). *Sedimentology*, 63: 662~698.
- Selles M J. 1996. Concretion morphology, classification and genesis. *Earth Science Reviews*, 41: 177~210.
- Talbot M R. 1986. Primary and diagenetic carbonates in the anoxic sediments of lake Bosumtwi, Ghana. *Geology*, 14: 912~916.
- Talbot M R. 1990. A review of the palaeohydrological in terpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates. *Chemical Geology*, 80(4): 261~279.
- Thamdrup B, Canfield D E. 1996. Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. *Limnology and Oceanography*, 41: 1629~1650.
- Van der Weijden C H. 1992. Early Diagenesis and Marine Pore Waters: Diagenesis. Amsterdam: Elsevier, 13~134.
- Wacker U, Fiebig J, Tödter J, Schöne B R, Bahr A, Friedrich O, Tütken T, Gischler E, Joachimski M M. 2014. Empirical calibration of the clumped isotope paleothermometer using calcites of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 127~144.
- Wadleigh M A, Veizer J, Brooks C. 1985. Strontium and its isotopes in Canadian rivers; fluxes and global implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1727~1736.
- Wang Chunlian, Liu Chenglin, Xu Haiming, Wang Licheng, Zhang Linbing. 2013. Carbon and oxygen isotopes characteristics of Palaeocene saline lake facies carbonates in Jiangling depression and their environmental significance. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(5): 567~576 (in Chinese with English abstract).
- Wierzbowski H, Anczkiewicz R, Bazarnik J, Pawlak J. 2012. Strontium isotope variations in Middle Jurassic (Late Bajocian-Callovian) seawater: implications for Earth's tectonic activity and marine environments. *Chemical Geology*, 334: 171~181.
- Xu Feng, Zhu Zengwu, Li Changchun, Yang Zhiguo. 2019. Characteristics and geological significance of thick ignimbrite beds of Yanchang Formation(Chang 7 Section) in southeastern Ordos basin. *Geoscience*, 33(2): 389~400 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry. Beijing: Science Press, 1~316 (in Chinese).

## 参 考 文 献

- 董杰,胡作维,袁效奇,贺静,李云,王玉龙. 2017. 鄂尔多斯盆地南缘长 7 油层组碳酸盐结核的特征及石油地质意义. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 44(5): 553~564.
- 黄思静,石和,刘洁,沈立成. 2001. 锶同位素地层学研究进展. *地球科学进展*, 16(2): 194~200.
- 黄思静,石和,张萌,沈立成,武文慧. 2002. 锶同位素地层学在碎屑岩成岩研究中的应用. *沉积学报*, 20(3): 359~366.
- 李云,胡作维,刘灿,董杰,贺静,袁效奇,魏杨. 2019. 鄂尔多斯盆地渭北地区上三叠统延长组长 7 油层组碳酸盐结核中自生碳酸盐矿物的特征. *古地理学报*, 21(4): 577~588.
- 任战利,于强,崔军平,祁凯,陈占军,曹展鹏,杨鹏. 2017. 鄂尔多斯盆地热演化史及其对油气的控制作用. *地学前缘*, 24(3): 137~148.
- 王春连,刘成林,徐海明,王立成,张林兵. 2013. 江陵凹陷古新世盐湖沉积碳酸盐碳氧同位素组成及其环境意义. *地球学报*, 34(5): 567~576.
- 许锋,朱增伍,李长春,杨治国. 2019. 鄂尔多斯盆地东南部延长组长 7 段厚层熔结凝灰岩特征及其地质意义. *现代地质*, 33(2): 389~399.
- 郑永飞,陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 1~316.

## A discussion on the genesis of carbonate concretions in the Chang 7 Member of the Middle-Upper Triassic Yanchang Formation of Ordos basin

ZHU Rukai<sup>1,2,3)</sup>, CUI Jingwei<sup>\*1,2,3)</sup>, LUO Zhong<sup>1,2,3)</sup>, LI Sen<sup>1)</sup>,  
MAO Zhiguo<sup>1,2,3)</sup>, XI Kelai<sup>4)</sup>, SU Ling<sup>1,2,3)</sup>

1) *PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China;*

2) *CNPC Key Laboratory of Oil and Gas Reservoirs, Beijing 100083, China;*

3) *National Research Center of Tight Oil, Beijing 100083, China;*

4) *School of Geosciences, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, China*

*\* Corresponding author: cuijingwei@petrochina.com.cn*

### Abstract

There are a large number of spherical, ellipsoidal and oblate carbonate concretions in the sequence of fine sandstone, siltstone, argillaceous siltstone and silty mudstone in the Chang 7 Member of the Middle Triassic Yanchang Formation in the Tongchuan area, south of Ordos Basin. Macroscopic description was carried out for concretions in several sections in the Tongchuan area. On the basis of thin section observation, rock and mineral composition, stable isotopes, cluster isotopes and micro-area isotopes were analyzed. In particular, one concretion was selected for detailed anatomical studies. The results showed that the concretion was composed mainly of calcite and a little dolomite. The inner structure is different, which is divided into two circles on the cross section of the sphere. The carbon isotope value was positive and decreased from the inner layer to the outer layer. The variation trend of oxygen isotope is consistent with that of carbon isotope, and the variation range of the concretion formation palaeo-temperature range was 28.6~76.5°C. The formation temperature of cluster isotope in the middle of parts was 42.9°C. It is believed that such nodules are formed by the early fermentation zone bacteria participating in methanogenesis, and the activity of methanogens causes the organic carbon isotope fractionation, and the calcite and dolomite spherules in carbonate nodules may be the result of calcite or dolomitization of cyanobacteria cells. According to the burial history, it is believed that the nodules were formed in the early stage of diagenesis and grew superimposed in the later stage of diagenesis, with obvious concentric ring structure.

**Key words:** lacustrine carbonate concretions; carbon and oxygen Isotope; clumped isotopes; strontium isotope; methanogenesis