

我国南方煤化沥青与石煤的碳同位素研究

王元祯 唐少凡*

(地质矿产部石油地质综合大队)

江南隆起一带下古生界煤化沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般在 -28% 左右,同上震旦统、下寒武统的石煤、炭质页岩相近,这说明它们之间有亲缘关系。下古生界煤化沥青 $\delta^{13}\text{C}$ 值比母质不同的河池煤化沥青轻约 6% ,比腐殖煤轻 7% 以上。

一、引言

对煤化沥青等可燃有机物来说,稳定碳同位素 ^{12}C 与 ^{13}C 的比率一方面取决于原始有

表1 $\delta^{13}\text{C}$ 测定结果

样号	采样地点	产出层位	样品性质	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\%)$
1	湖南宁乡黄材	志留系下统	煤化沥青(粉状)	-28.6
2	湖南宁乡黄材	志留系下统	煤化沥青(块状)	-28.8
3	湖南宁乡黄材	志留系下统	煤化沥青(硬煤状)	-28.6
4	湖南凤凰水田	寒武系下统	煤化沥青	-28.4
5	湖南吉首	寒武系中统	煤化沥青	-28.6
6	湖北通山半坑	志留系下统	煤化沥青	-29.6
7	安徽太平西山	志留系中统	煤化沥青	-29.0
8	安徽绩溪洪塘	奥陶系下统	煤化沥青	-28.3
9	浙江淳安王阜	奥陶系下统	煤化沥青	-26.7
10	浙江淳安毛家	寒武系下统	煤化沥青	-30.6
11	广西河池拉朝	泥盆系中统	煤化沥青	-22.9
12	浙江常山桐山	侏罗系	腐殖煤	-20.9
13	安徽黄山黄石塘	寒武系下统	石煤	-27.0
14	安徽绩溪煤炭山	寒武系下统?	石煤	-28.5
15	浙江淳安毛家	寒武系下统	石煤	-28.5
16	浙江常山菱湖	寒武系下统	石煤	-27.6
17	浙江开化叶家塘	石炭系	腐殖煤	-16.9
18	湖南安化楠木洞	震旦系上统	石煤(土状煤)	-28.9
19	浙江余杭太山	震旦系上统	石煤	-27.0
20	浙江余杭太山	震旦系上统	石煤(亮煤)	-25.9
21	浙江安吉高村	寒武系下统	炭质页岩	-28.8
22	浙江安吉姚村	寒武系下统	天然焦	-28.0
23	贵州凯里卡房	奥陶系下统	石油沥青	-27.9
24	浙江常山鸭石	寒武系下统	石煤(粉煤)	$-23.8(?)$

本文1985年5月8日收到。

* 参加实验工作的还有刘可仁、杨义康。

机物的种类和成分，另一方面取决于同位素分馏作用。

几年前，我们对广泛出露于我国南方江南隆起一带的煤化沥青和一部分石煤作了研究，对它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值取得了一些认识。

样品共24个，采自6个省（表1），以煤化沥青样品与石煤样品为主，其余为腐殖煤、石油沥青、天然焦和炭质页岩样品。煤化沥青样品层位一般为下古生界，仅广西河池拉朝村样品采自泥盆系中统东岗岭组。

同位素质谱测定是由四川石油管理局勘探开发研究院进行的。

二、分析结果

由直方图（图1）可看出这样几个特点：

1. 侏罗系、石炭系的腐殖煤样品与下古生界的煤化沥青样品，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值有明显的差异，腐殖煤 $\delta^{13}\text{C}$ 值重而煤化沥青较轻，两者差值在7‰以上。

2. 下古生界的各类样品（煤化沥青、石煤、天然焦、炭质页岩、石油沥青），尽管性质有很大差别，产地不一，层位不同，但 $\delta^{13}\text{C}$ 值大多分布在-27至-29‰范围内，以-28‰为平均值，在其左右摆动（图2）。

3. 煤化沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有70%是分布在-28至-29‰之间，石煤也有约40%分布在此区段内。两者比较，石煤稍重于煤化沥青。

4. 石煤的分布范围较宽（-23.8至-28.9‰），下古生界煤化沥青较窄（-26.7至-30.6‰）。

5. 广西河池拉朝泥盆系中统产出的煤化沥青比下古生界煤化沥青约重6‰。

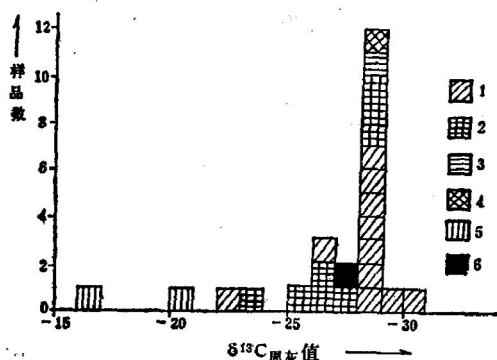


图1 样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值频率直方图

1—煤化沥青，2—石煤，3—炭质页岩，
4—天然焦，5—腐殖煤，6—石油沥青

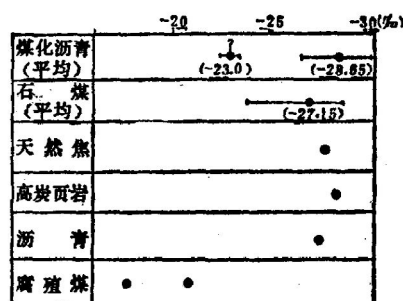


图2 各类样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

三、问题讨论

（一）产出层位、有机碳含量、变质程度诸因素与 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系

1. 样品的地层时代：从上震旦统至中志留统，样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值有一种稍稍变轻的趋势，但多数样品仍在-28至-29‰之间（图3）。

2. 有机碳含量：将有机碳和灰分含量不一的样品提出作一比较，发现其 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有多大变化（表2）。

3. 变质程度: 虽未作系统性研究, 但通过对镜质体反射率和顺磁共振实验结果的对比, 可知变质程度高低没有给 $\delta^{13}\text{C}$ 带来任何决定性影响 (表3)。

(二) 煤化沥青与石煤等的 $\delta^{13}\text{C}$ 值十分相近的基本原因

在下古生界内所采各类有机岩样品, 它们的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较为接近, 一般在 -28% 左右。我们认为这主要为两种基本因素所决定, 其一是下古生界的煤化沥青、石煤、炭质页岩等在母质方面具有同一性, 其二乃是沉积作用和成岩作用的连续性和稳定性使这些物质的碳同位素平衡体系也具备了连续性和统一

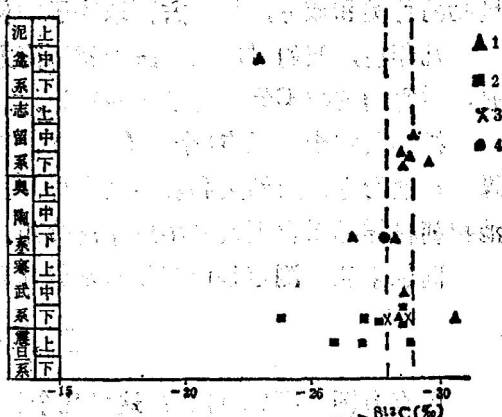


图3 样品地质时代与 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系

1—煤化沥青, 2—石煤, 3—炭质页岩、天然焦, 4—石油沥青

表2 有机碳和灰分与 $\delta^{13}\text{C}$ 的关系

样号	岩性	C (%)	灰分 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
1	煤化沥青	66.54	22.70	-28.6
2	煤化沥青(块煤状)	86.34	8.65	-28.8
3	煤化沥青(硬煤状)	29.53	51.36	-28.6
18	石煤	17.53	76.52	-28.9
21	炭质页岩	15.33	81.94	-28.8
4	煤化沥青	82.27	1.51	-28.3

表3 变质程度与 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系

样号	样品	R_{max} (%)	自由基浓度 (n/g)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	相当煤阶
23	贵州凯里沥青	7.9	4.3×10^{19}	-27.9	长焰—气煤
8	安徽洪塘煤化沥青	12.9	1.2×10^{20}	-28.3	无烟煤
1	湖南黄材煤化沥青	13.9	1.2×10^{20}	-28.6	无烟煤
21	浙江安吉炭质页岩	14.6	$\rightarrow 0$	-28.6	无烟煤
7	安徽西山煤化沥青	15.1	1.1×10^{20}	-29.0	无烟煤
15	浙江淳安石煤	15.9	7.0×10^{19}	-28.5	无烟煤

性。换言之, 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大小决定于母质的特性和沉积成岩期的碳同位素交换平衡过程。

1. 煤化沥青等物质的原始母体

江南隆起在早古生代处于相对稳定状态。其东西两侧虽然分属不同的沉积单元, 但沉积特征相似。在震旦纪至早寒武世时, 水中大量繁殖菌藻生物, 特别是隆起两侧边缘地区, 更是其生长的有利环境。这些低等生物的繁衍能力强, 分布广, 数量大, 广泛地

参加到沉积物中，从而形成了震旦纪至早寒武世的大套炭质硅泥岩和石煤层。

中晚寒武世，硅泥质沉积过渡为碳酸盐沉积。奥陶纪出现笔石页岩、泥灰岩，志留系为砂岩建造。菌藻类生物由极盛走向衰落。加里东运动后，生物发展进入一个新纪元。

赋存于志留系砂岩中的煤化沥青，并非来自志留系。证据是：煤化沥青呈脉状产出，无固定层位，严格受断裂控制；镜下多呈凝胶状均质体，包裹有围岩碎块，具流纹和气孔构造，显微特征为碎裂状的均匀有机质；志留系砂岩中的有机碳含量平均仅0.39%，不可能形成可燃有机岩。

$\delta^{13}\text{C}$ 数据表明，志留系的煤化沥青同下寒武统的石煤和炭质硅质岩有亲缘关系。不过煤化沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较石煤稍轻，两者之间的关系酷似生油岩与油砂或油砂与原油的关系。

由此，我们认为：煤化沥青的前身乃是一种从早寒武世或晚震旦世富含有机物质的暗色沉积物中脱逸出来的均质性强的凝胶状沥青质或者类似的物质。它们在构造营力的强有力的驱动之下，与热液体或饱含矿物的热液体一道，沿着各种缝隙和断裂向上运动，轻者在前，重者在后，当遇到适当的储集场所时，就富集起来成为矿体。

2. 沉积和成岩早期阶段的碳同位素平衡

按照同位素理论，在大气—水—岩石圈的碳循环过程中，达到碳同位素平衡的主要分馏机理是：（1）光合作用的生化分馏效应。它使生物富集轻碳同位素。水生生物的光合作用受到pH、水温、 CO_2 浓度、有机物生长速度等因素的控制。（2）物理—化学相态改变的分馏效应，包括热裂化的同位素分馏效应，蒸发和凝聚的分馏效应，不同相态的扩散作用等。

上述这些条件的改变，将导致碳同位素旧平衡的破坏并建立新的平衡。在一个大的沉积旋回体系之内，由于沉积作用的连续和构造运动的缓慢，碳同位素交换平衡的条件较为一致。在早古生代，由于晚志留世前未发生大的构造运动，保持了地球化学条件的稳定性，因而煤化沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异很小。

（三）不同的沉积—地球化学旋回之内各有其不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围

生物的生态为其生长的物理—化学环境所控制，而沉积—构造环境的改变，可促使物理—化学环境发生改变。广西拉朝中泥盆统煤化沥青较早古生代煤化沥青猛然增重6%，是颇典型地反映了这种变异过程。

广西下泥盆统下部莲花山组不整合于前泥盆系之上（下伏地层不一，有的是寒武系），它有力地证明了加里东运动在该地区的强烈性。王钰等人在《中国的泥盆系》中指出：“莲花山组代表一种剧烈地壳运动以后的陆相或部分属于滨海相的沉积”。

早泥盆世气候干热。之后海水自南方侵入，沉积了那高岭组页岩、郁江组泥岩和东岗岭组灰岩；此时气候适宜，生物面貌焕然一新，原始有机质与早古生代迥然不同。据E. T. Degens的研究，无论海相或陆相，高等生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值总是较低等生物为重。高等生物的加入，使广西拉朝煤化沥青具有独特的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。它不是来自下寒武统和震旦系的黑色沉积物，而是来自泥盆系本身。

（四）关于原油

上列研究成果是否适用于原油？我们认为对此问题必须十分慎重。煤化沥青完全不

同于原油,它是一种组分较为单纯的固体物质,而原油是由饱和烃、芳烃、非烃、沥青质等各种组分以及溶解性气体、自由水等共混而成。如果原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是它的各组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的总平均,则由于不同原油的化学组成不同, $\delta^{13}\text{C}$ 值也会不同。

(五) 煤化沥青 $\delta^{13}\text{C}$ 值的研究意义

我国南方下古生界广泛发育的煤化沥青是一种很有用的矿产资源,某些地区已在开采利用。它是一种既不同于一般的煤又不同于一般石油沥青的独特矿物,对它的成因,人们长期争论不已,我们通过野外实地观察与室内多项理化分析,确认它是一种均质性很强的胶体有机物质,其原始有机物来自下寒武统或上震旦统的黑色沉积物,在热力与动力的作用之下沿孔隙或断裂次生富集起来。由于这些煤化沥青的产出层位限于志留系及其以下层位,它的运移形成期似应为加里东期。

煤化沥青的 $\delta^{13}\text{C}$ 值研究结果,证实了它的母质类型与下寒武统的石煤和炭质页岩等同属以菌藻类低等生物为主要生物源的海相腐泥型。

THE STUDY OF CARBON ISOTOPE OF CARBOBITUMEN AND BONE COAL IN SOUTH CHINA

Wang Yuanzhen Tang Shaofan

(Comprehensive Research Institute of Petroleum Geology, Ministry
of Geology and Mineral Resources)

Abstract

$\delta^{13}\text{C}$ -value of carbobitumen from the Lower Paleozoic along the Jiangnan Uplift in the south of the Chang jiang River is generally about 28‰, which is very close to that of bone coal and carbonaceous shale from the Upper Sinian and the Lower Cambrian. This shows that they have close relations with each other.

Carbobitumen from the Devonian in Hechi County, Guangxi, originated from Devonian sediments itself, which has something to do with the occurrence of higher plants, $\delta^{13}\text{C}$ -value of which is 6‰ heavier than that of the Lower Paleozoic carbobitumen.

$\delta^{13}\text{C}$ -Value of Lower Paleozoic carbobitumen is at least 7‰ lighter than that of humic coal in the same area, indicating that their origins are not quite the same.