

二元同位素在碳酸盐岩储层研究中的作用

胡安平^{1,2},沈安江^{1,2},潘立银^{1,2},王永生^{1,2},李娴静^{1,2},韦东晓^{1,2}

(1.中国石油杭州地质研究院,浙江 杭州 310023;

2.中国石油碳酸盐岩储层重点实验室,浙江 杭州 310023)

摘要:碳酸盐岩二元同位素是碳酸盐岩温度计,通过二元同位素可计算碳酸盐岩形成温度和流体氧同位素从而判别成岩环境,在碳酸盐岩储层成岩作用研究中发挥着重要作用。选取3组典型的碳酸盐岩样品,从二元同位素入手,结合碳、氧、锶同位素,解剖碳酸盐岩的成岩环境,总结二元同位素在碳酸盐岩储层成岩环境研究中的指示意义:①对于类型简单、未经历复杂成岩改造的碳酸盐岩,二元同位素计算结果可以直接指示其形成温度和流体性质从而判别成岩环境;②若无后期流体加入发生成岩改造,仅仅受到埋藏高温的影响,当埋藏温度达到一定值,碳酸盐岩二元同位素会受环境温度影响而发生变化使得计算的温度升高,白云石比方解石更能保持碳酸盐岩二元同位素值不变,此时流体氧同位素反映的仍是矿物初始形成环境的特征;③如果后期流体加入而发生成岩改造,无论方解石还是白云石,其二元同位素信息都会发生变化,最终二元同位素记录的则是矿物初始形成环境和后期流体加入成岩改造环境的混合结果。

关键词:二元同位素;碳酸盐岩储层;温度;流体性质;成岩环境

中图分类号:TE122 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-1926(2018)01-0017-11

引用格式:Hu Anping, Shen Anjiang, Pan Liyin, et al. The implication and significance of clumped isotope in carbonate reservoirs[J]. Natural Gas Geoscience, 2018, 29(1): 17-27. [胡安平, 沈安江, 潘立银, 等.二元同位素在碳酸盐岩储层研究中的作用[J].天然气地球科学, 2018, 29(1): 17-27.]

0 引言

传统研究碳酸盐岩成岩温度的方法有流体包裹体测温和氧同位素温度计,但是这2种方法都有一些局限性。流体包裹体测温方法,是一种非常有用的方法,但在使用的时候经常会遇到一些问题,比如找不到可测包裹体,有些包裹体发生拉伸或者泄露,有些包裹体是次生的,还有些会受到烃类分解的影响等,使所测数据是否真实难以判断。许多学者^[1-3]也利用碳酸盐岩氧同位素对温度进行标定,温度的确对氧同位素有非常明显的影响作用,但除此之外氧同位素还受到成岩流体的影响^[1,4],因此单一使用氧同位素确定矿物成岩温度有多解性,存在缺陷。

近年来,国际上越来越多的学者开始关注碳酸盐岩二元同位素(Clumped Isotope)这一新的地球化学指标,发现碳酸盐岩二元同位素与成岩温度有非常直接的关系,可以作为碳酸盐岩新型温度计。国外学者在应用二元同位素来研究碳酸盐岩成岩环境方面已经开展了很多工作^[5-10],如 Ferry 等^[5]根据碳酸盐岩二元同位素计算了意大利多洛米蒂山的 Latemar 碳酸盐岩带中白云岩形成温度为 40~80℃,估算的温度和流体的氧同位素值与现代大洋中脊的扩散流体相似。Loyd 等^[6]对 Guadalupe 山的 McKittrick 峡谷和 Dark 峡谷的二叠系 Capitan 地层中的晚期方解石胶结物开展研究,应用二元同位素确定其形成温度为 30~73℃,结合岩石学特征和流体包裹体的研究,认为这种晚期方解石胶结物

可以在地层抬升时期形成,而不一定像一般认为的是在晚期埋藏过程中形成;Millan 等^[9]应用二元同位素对加拿大阿尔伯达盆地上泥盆统 Nisku 组白云岩形成温度和白云石化流体成分开展研究,确定了 3 期白云岩对应了埋藏之中的 3 个成岩阶段,同时也验证了二元同位素这一方法的有效性。相比之下,国内在二元同位素方面的研究起步较晚,相关报道也较少,只能检索到少量相关论文发表,刘琪等^[11]、马秀峰等^[12]介绍了 Clumped Isotope 的基本原理、测试方法以及应用范围。季顺川等^[13]介绍了利用二元同位素恢复黄土高原地区古温度的应用,郑剑锋等^[14]利用二元同位素研究塔里木盆地中下寒武统中不同类型白云岩的成岩环境,为储层成因研究提供了证据。

我国大多海相碳酸盐岩储层具有形成年代古老、埋藏深、成岩过程复杂的特点。针对这些特点,本文研究选取 3 组典型样品,从二元同位素入手,结合碳、氧、锶同位素,解剖碳酸盐岩的成岩环境,探讨碳酸盐岩二元同位素在我国海相碳酸盐岩储层成岩环境研究中的应用效果及对成岩环境的指示意义。

1 碳酸盐岩二元同位素及应用

1.1 碳酸盐岩二元同位素原理

Carbonate Clumped Isotope(本文译为“碳酸盐岩二元同位素”)是美国加州理工大学 John Eiler 研究组倡导发展起来的开创性工作,标志着二元同位素定量重建古温度时代的开始^[15-20]。二元同位素($\Delta 47$)温度计是根据反应的热力学性质,在反应达到平衡时同位素元素间达到分馏平衡,进而根据磷酸法制取的 CO₂ 气体中¹³C—¹⁸O 化学键的分布,利用反应的平衡常数受温度的控制,从而求解出温度值的方法。

自然界中⁴⁷CO₂包含 3 种形式:¹⁷O¹²C¹⁸O、¹⁷O¹³C¹⁷O 和¹⁸O¹³C¹⁶O,其中¹⁸O¹³C¹⁶O 占质量数 47 的同位素质量的 96%,因此⁴⁷CO₂浓度也可以代表¹³C—¹⁸O 化学键的浓度^[21,22],而¹³C—¹⁸O 受温度控制,因此通过 $\Delta 47$ 可以直接计算温度,所以二元同位素被称为一种新型的碳酸盐岩温度计。碳酸盐岩二元同位素的计算公式如下:

$$\Delta 47 = [(R^{47}/R^{47*} - 1) - (R^{46}/R^{46*} - 1) - (R^{45}/R^{45*} - 1)] \times 1000$$

式中: R^{47} 、 R^{46} 、 R^{45} 分别指样品中⁴⁷CO₂/⁴⁴CO₂、

⁴⁶CO₂/⁴⁴CO₂、⁴⁵CO₂/⁴⁴CO₂; R^{47*} 、 R^{46*} 、 R^{45*} 分别指碳氧同位素随机分布时相应的 CO₂ 同位素体的比值, $R^{47*} = 2R^{13}R^{18} + 2R^{17}R^{18} + R^{13}(R^{17})^2$ 、 $R^{46*} = 2R^{18} + 2R^{13}R^{17} + (R^{17})^2$ 、 $R^{45*} = R^{13} + 2R^{17}$, 其中 R^{13} 、 R^{17} 和 R^{18} 分别为¹³C/¹²C、¹⁷O/¹⁶O 和¹⁸O/¹⁶O^[18-20]。

1.2 碳酸盐岩二元同位素优势

与传统的温度计相比二元同位素有着不可替代的优势。传统碳酸盐氧同位素温度计是基于¹⁸O 是在碳酸盐与水之间异相平衡交换反应建立的,因此传统的温度计计算需要考虑流体的氧同位素值,但母源流体的氧同位素值往往很难测定。而碳酸盐岩二元同位素温度计的理论基础是碳酸盐内部可以发生同位素均相平衡反应,即碳酸盐离子团¹³C—¹⁸O 键的形成受温度控制,所以使用该温度计时不需要考虑流体氧同位素值^[21],这样可以大大提高温度计的可信度和适用度。这个方法通过碳酸盐标样、实验室合成 CO₂ 等标准物质,经过反复分析和严格验证,被证实是可靠的^[20,21]。

研究初期,碳酸盐岩二元同位素温度计主要用于重建古温度古气候研究,如 Eiler 等^[20]、Ghosh 等^[21]、Affek 等^[23] 在二元同位素重建古气候研究方面做了很多工作,另外 Passey 等^[24]、Suarez 等^[25] 利用二元同位素方法分别对东非、我国黄土高原的保德和蓝田地区土壤碳酸盐古温度和古气候进行了恢复重建。2011 年以来越来越多的学者开始关注碳酸盐二元同位素在碳酸盐岩成岩环境研究中的应用^[5-10,14],发现在揭示碳酸盐岩成岩温度和成岩流体性质进而研究其成岩环境和成岩作用等方面有很好的应用效果。

1.3 碳酸盐岩二元同位素应用

本文主要探讨碳酸盐岩二元同位素在我国海相碳酸盐岩储层成岩环境研究中的应用效果及对成岩环境的指示意义。主要应用思路如下:通过稳定同位素质谱仪测得碳酸盐岩二元同位素 $\Delta 47$ 后可以计算碳酸盐岩形成温度 T , 目前国际上主要计算公式是依据 Ghosh 等^[21] 提出的经验公式[图 1(a) 中计算①]: $\Delta 47 = 0.0568 \times (10^6/T^2) - 0.0045$ (其中 T =摄氏温度+273.15), 不同实验室的计算公式系数略有修正。然后根据 Kim 等^[4] 提出的流体氧同位素的经验计算公式[图 1(a) 中计算②], 可以计算流体氧同位素值, 实验测试及计算过程如图 1(a) 所示。

获得了温度和流体氧同位素值后可以进行碳酸盐岩成岩环境研究[图1(b)]。通常,成岩温度较低的碳酸盐岩可能在同生或者准同生期形成,成岩温度较高碳酸盐岩经历了埋藏成岩作用或高温热液成岩作用。正常海水的流体氧同位素值一般为0,变化范围约为千分之二^[26]。若流体氧同位素富集,可能指示强蒸发环境或含地层卤水的埋藏成岩环境;若流体氧同位素值亏损,则可能经历大气淡水稀释作用^[14]。

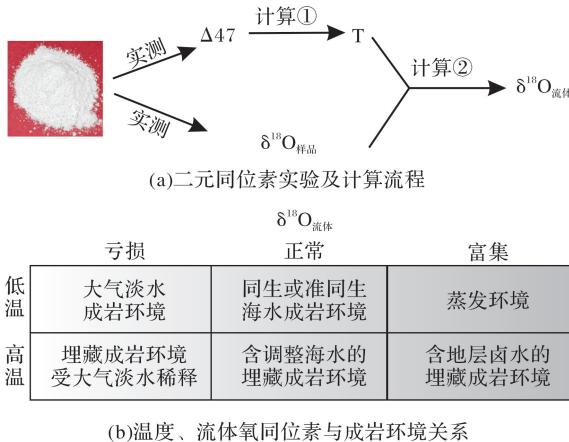


图 1 碳酸盐二元同位素计算及应用示意
Fig.1 The computing and application process of carbonate clumped isotope

2 样品和方法

与国外的研究实例^[5,6,9,10,27,28]相比,我国大多海相碳酸盐岩储层具有年代古老、埋藏深、成岩过程复杂的特点。针对这些特点,本文研究选取3组样品探讨碳酸盐岩二元同位素在我国海相碳酸盐岩储层成岩环境研究中的应用效果。第一组样品选取西沙群岛中新统白云岩[图2(a)],第二组样品为四川峨眉山张村剖面茅口组斑马状白云岩[图2(d)],代表经历高温成岩环境的碳酸盐岩类;第三组样品为四川盆地长兴组生物礁灰岩[图2(g)],从图中可以看到样品中至少有3种不同结构组分,代表经多期成岩过程,有多期次胶结物。从图2(e)和图2(h)中可以看到这些古老碳酸盐岩样品都有2种或2种以上不同组构,因此我们对不同组构要进行微区取样,分别开展碳氧同位素、锶同位素和碳酸盐岩二元同位素的测试分析,通过多参数联合应用对碳酸盐岩成岩环境作出合理的解释。

碳酸盐岩二元同位素和碳氧同位素测试工作是在美国加利福尼亚大学洛杉矶分校地球科学系的同

位素实验室里完成,主要设备为 MAT253 同位素比质谱仪,前处理系统是一套定制的自动进样器和气体纯化装置,样品需要4~12mg 纯净碳酸盐岩粉末。 $\Delta 47$ 值的分析精度为 0.009‰, $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的精度为 0.009‰, 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值以 VPDB 表示(除特别说明,本文碳、氧同位素值均采用 PDB 标准)。通过样品 $\Delta 47$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以计算温度(T)和流体氧同位素值,具体实验方法和计算公式在 Loyd 等^[6]文献中有述及。

锶同位素在中国石油碳酸盐岩储层重点实验室完成。取 100~150mg 样品粉碎至 200 目放入 Teflon 坩埚中加酸溶解,使用 AG50 阳离子树脂交换柱分离出纯净的锶,锶同位素测试在 Triton Plus 热电离同位素比质谱仪上进行,实验过程使用化学流程标样 GBW-04411(钾长石,国家一级标准物质)和仪器标样 NBS987(国际同位素标准物质)来控制测试质量,锶同位素的测试精度高于 0.5×10^{-5} 。

3 结果与讨论

3.1 岩石学特征

第一组样品为西沙群岛中新统生物碎屑白云岩[图2(a)—图2(c)],在阴极发光显微镜下不发光[图2(c)],指示氧化环境^[29],也未显示多种成岩组构,说明这类白云岩类型简单、成岩蚀变弱。第二组样品为四川峨眉山张村剖面茅口组斑马状白云岩[图2(d)—图2(f)],由2种组构组成,包括围岩和裂缝中充填的鞍状白云石胶结物。围岩手标本呈灰色[图2(d)①],晶粒较细,多为细晶,阴极发光显微镜下几乎不发光[图2(f)①];裂缝中充填的鞍状白云石胶结物在手标本上呈白色[图2(d)②],晶体多为粗晶甚至有的达到巨晶[图2(e)②],在阴极发光显微镜下微弱发光[图2(f)②]。第三组样品为四川盆地长兴组生物礁灰岩[图2(g)—图2(i)],围岩在手标本下呈灰黑色[图2(g)③],礁灰岩的孔隙充填物以放射状方解石和块状亮晶方解石最为普遍^[30,31],放射状方解石形成最早,手标本中呈灰白色,沿着格架孔和生物体腔孔呈等厚环边分布,单层厚度可达 1~3mm,晶体粒度较细[图2(g)④,图2(h)④],阴极发光显微镜下发暗色光[图2(i)④];块状亮晶方解石形成于放射状方解石胶结物之后,手标本下呈白色,粒度较大,多为细中晶,有的为粗晶[图2(g)⑤,图2(h)⑤],阴极发光显微镜下呈橙色发光[图2(i)⑤]。

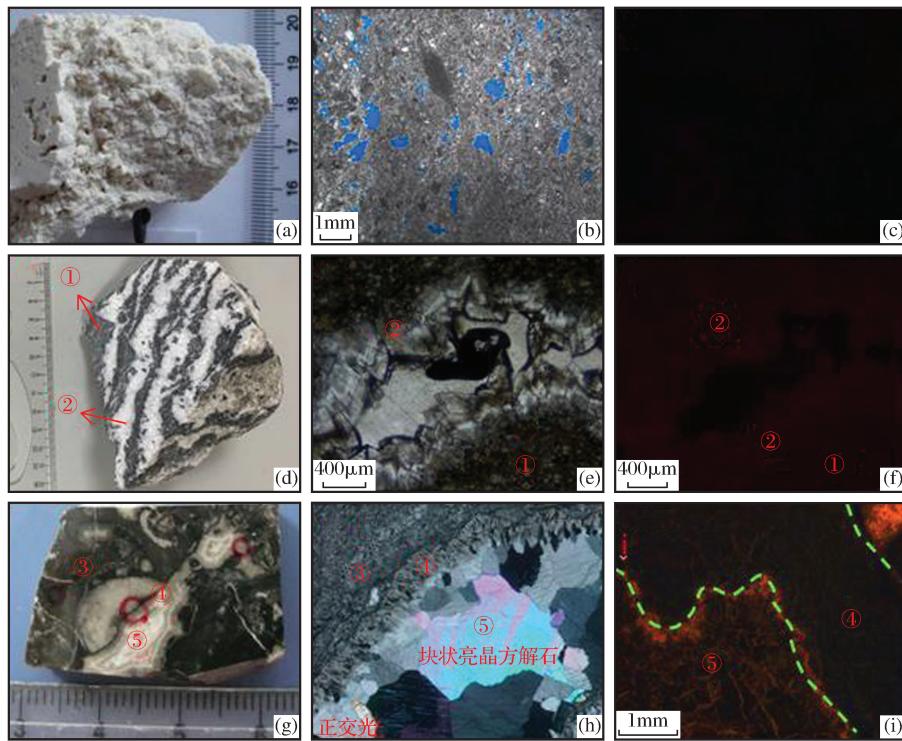


图 2 样品岩石学特征

Fig.2 The petrographic characteristics of samples

(a)–(c) 西沙群岛中新统白云岩, 其中:(a)为岩石标本;(b)为岩心薄片, 单偏光;(c)为阴极发光照片。(d)–(f) 四川峨眉山张村剖面下二叠统茅口组斑马状白云岩, 其中:(d)为岩石标本;(e)为岩心薄片, 单偏光;(f)为阴极发光照片;(e)、(f)中①为围岩;②为鞍状白云石胶结物。(g)–(i) 四川盆地地下二叠统长兴组生物礁灰岩, LG001-2-8 井, 其中:(g)为岩石标本;(h)为岩心薄片, 正交偏光;(i)为阴极发光照片;(h)、(i)中③为围岩;④为放射状方解石胶结物;⑤为块状亮晶方解石胶结物

3.2 地球化学特征

本文样品的碳氧同位素、锶同位素和二元同位素分析结果见表1。从表1中可以看出第一组西沙群岛中新统白云岩锶同位素分布范围介于 $0.708\text{--}0.709\text{‰}$ 之间, 碳同位素值为 $2.38\text{‰}\text{--}2.82\text{‰}$, 氧同位素值是几组样品中氧同位素值最高的, 分布范围介于 $0.375\text{‰}\text{--}2.85\text{‰}$ 之间, $\Delta 47$ 值介于 $0.677\text{--}0.703$ 之间也是几组样品中最高值。第二组样品为四川盆地张村剖面茅口组斑马状白云岩, 围岩和鞍状白云石的锶同位素是3组样品中最高的, 分布范围介于 $0.708\text{--}0.711\text{‰}$ 之间。2种组构的碳氧同位素值也很接近, 且变化区间不大, 碳同位素值为 $2.66\text{‰}\text{--}4.051\text{‰}$, 氧同位素值为 $-11.546\text{‰}\text{--}-12.933\text{‰}$, 但2种组构的 $\Delta 47$ 值有所差别, 围岩的 $\Delta 47$ 值为0.454, 高于鞍状白云石胶结物。第三组四川盆地长兴组生物礁灰岩, 可以看到围岩和块状亮晶方解石胶结物的碳、氧、锶同位素都比较接近, 但2种组构的 $\Delta 47$ 值差别比较明显, 围岩为0.547, 块状亮晶方解石为 $0.419\text{--}0.431$ 。

3.3 二元同位素在碳酸盐岩成岩环境判别中应用

从以上地球化学特征可以看出, 几类不同碳酸盐岩以及样品内部不同组构的 $\Delta 47$ 值差异比碳、氧、锶同位素更明显, 说明二元同位素这一地球化学指标比其他传统地球化学指标对成岩环境变化更加敏感。另外通过 $\Delta 47$ 值可以计算温度和流体氧同位素值(计算方法见Loyd等^[6]), 解决碳酸盐岩定温和定流两大问题, 对碳酸盐岩成岩环境研究具有重要意义。下文就利用 $\Delta 47$ 值和其他地球化学指标对3组不同碳酸盐岩样品的成岩环境进行讨论。

3.3.1 西沙群岛中新统白云岩

西沙群岛位于我国南海西北部大陆坡上, 广泛发育新近纪以来形成的碳酸盐岩^[32,33]。白云岩主要分布于中—上中新统, 关于白云岩成因, 不同研究者提出多种模式和假设。如何起祥等^[34]曾用咸、淡水混合模式解释西琛1井白云岩成因。魏喜等^[35,36]认为其为准同生成因, 与冰川事件引起的超浓缩海水有关, 且白云石在后生成岩演化过程中, 遭受埋藏成岩流体和热液流体的改造。王振峰等^[37]

表 1 碳酸盐岩二元同位素和碳、氧、锶同位素数据
Table 1 The data list of carbonate clumped isotope and C/O/Sr isotopic ratios

编号	地点	层位	岩性	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{样品}}/\text{\textperthousand}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{样品}}/\text{\textperthousand}$ (PDB)	$\Delta 47$	T	$\delta^{18}\text{O}_{\text{流体}}/\text{\textperthousand}$ (SMOW)
A1	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.709 003	2.393	1.629	0.700	27.2	1.4
A2	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 888	2.621	0.375	0.677	29.1	0.6
A3	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 939	2.466	1.857	0.703	20.0	-0.1
A4	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 914	2.380	2.520	/	/	/
A5	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 963	2.820	2.610	/	/	/
A6	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 938	2.480	1.970	/	/	/
A7	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 972	2.680	2.470	/	/	/
A8	西沙群岛	中新统	生屑云岩	0.708 985	2.640	2.850	/	/	/
ZC-B1-①	四川张村剖面	茅口组	斑马状白云岩—围岩	0.708 688	4.019	-12.933	0.454	165.5	4.8
ZC-B2-①	四川张村剖面	茅口组	斑马状白云岩—围岩	0.710 177	3.831	-11.546	/	/	/
ZC-B1-②	四川张村剖面	茅口组	斑马状白云岩—鞍状白云石	0.711 826	2.66	-11.992	0.419	210.1	8.6
ZC-B2-②	四川张村剖面	茅口组	斑马状白云岩—鞍状白云石	0.709 813	4.051	-12.091	0.427	199.3	7.8
LG001-2-8-④	LG001-2-8 井	长兴组	生物礁灰岩—围岩	0.707 327	2.984	-7.780	0.547	66.2	1.9
LG001-2-8-⑥	LG001-2-8 井	长兴组	生物礁灰岩—块状亮晶方解石	0.707 374	2.503	-8.180	0.431	109.1	7.5
LG001-2-8-⑥	LG001-2-8 井	长兴组	生物礁灰岩—块状亮晶方解石	0.707 583	2.455	-8.340	0.419	114.2	8

研究了西科 1 井的中新统一上新统白云岩地球化学特征,认为其与西琛 1 井特征相似,并且提出高矿化度卤水渗透回流模式。前人对西沙群岛中新统白云岩形成环境的古温度和古盐度的研究主要是依据氧同位素的结果换算所得,指出其形成环境海水盐度高,海水温度明显偏低^[28]。传统氧同位素古温度计

需要考虑古水体的氧同位素值,而古水体难以直接获得测试数据,往往是推测和假设的,因此氧同位素温度计方法具有不确定性。

在做碳酸盐岩二元同位素之前,笔者已对这类样品做了碳、氧、锶同位素和微量元素的分析。从图 3(a)可见,本文西沙群岛中新统白云岩样品的碳、

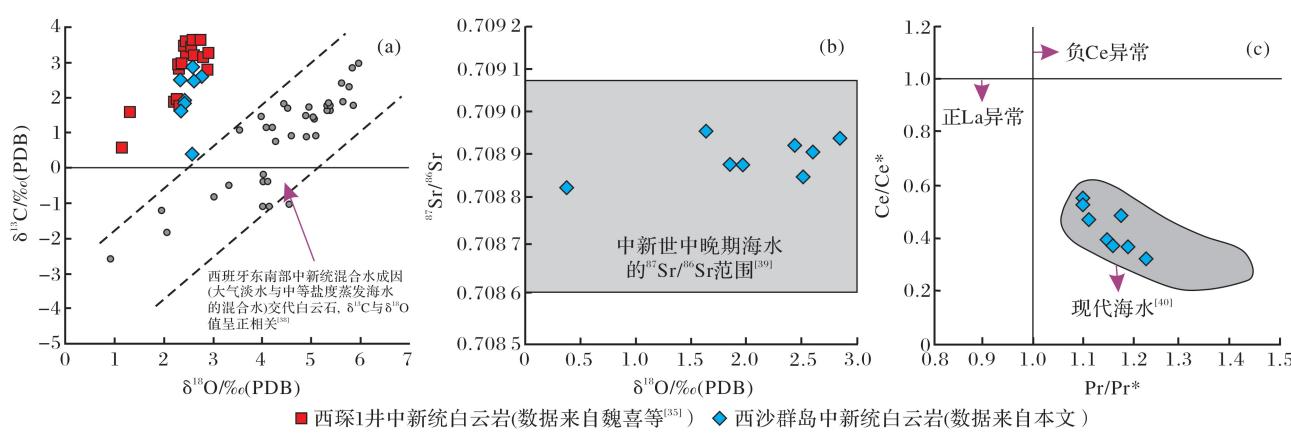


图 3 西沙群岛中新统白云岩碳、氧、锶同位素和稀土元素特征

Fig.3 The C/O/Sr isotopic ratios and REE characteristics of the Miocene dolomite from the Xisha Islands

氧同位素值与该地区前人^[35]报道的数据接近,但与西班牙东南部中新统混合水成因的白云岩特征^[38]截然不同,因此排除混合水成因。从图3(b)可见锶同位素值落于同期海水范围^[39],并未明显受到淡水或者热液等其他流体的影响。从图3(c)可见稀土元素指标位于现代海水的范围之内^[40]。这些地球化学特征指示西沙群岛中新统白云岩形成环境为海水。

对该样品开展碳酸盐岩二元同位素分析,从表1的结果中可以看到 $\Delta 47$ 值为0.670~0.703,根据 $\Delta 47$ 值算得形成温度为20~29.1°C,再根据 $\Delta 47$ 值和样品的氧同位素值算得流体的氧同位素值为-0.1‰~1.4‰(SMOW),接近海水值0‰^[26],这一结果也说明西沙群岛中新统白云岩在正常—轻度咸化海水条件下形成,并非低温高盐度的环境。这一结果不仅验证了碳、氧、锶同位素和稀土元素特征的

分析结果,其优越之处还在于可以给出碳酸盐岩形成温度和流体的定量值。

通过以上的分析说明,对这种类型简单、未经过复杂成岩改造的碳酸盐岩样品,通过二元同位素获得的温度和流体氧同位素参数可以直接指示样品的形成温度和流体性质,从而可判别其形成环境。

3.3.2 四川张村剖面茅口组斑马状白云岩

四川张村剖面茅口组斑马状白云岩围岩为细晶白云岩,裂缝中充填鞍状白云石胶结物(图2),分别对2种组构进行二元同位素、锶同位素和碳、氧同位素的研究,从图4(a)中可见2种组构的氧同位素明显偏负,但两者数值接近,无法通过氧同位素指示两种组构的成因区别。而图4(a)锶同位素特征和图4(b) $\Delta 47$ 及流体氧同位素值中,2种组构都是有明显差异的。下文分别分析2种组构的地球化学特征和成因。

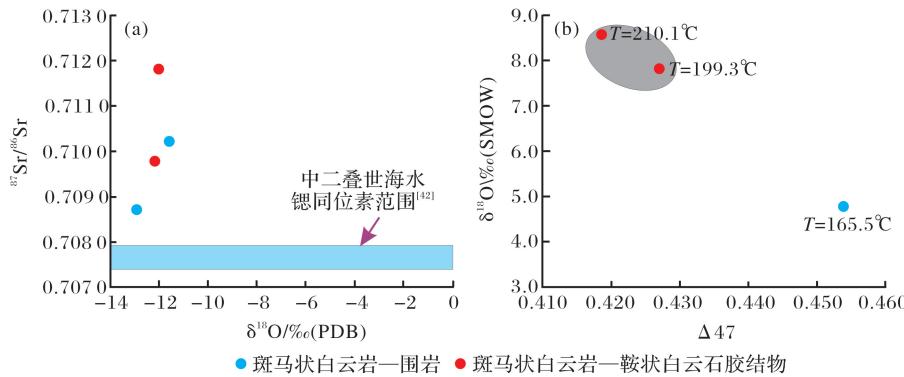


图4 四川盆地张村剖面茅口组斑马状白云岩围岩和鞍状白云石胶结物氧、锶同位素和 $\Delta 47$ 特征

Fig.4 The oxygen & strontium isotopic and clumped isotopic characteristics of the host rock and saddle dolomite cement of the dolomite from the middle Permian Maokou Formation in Zhangcun profile in Sichuan Basin

多参数地球化学特征揭示鞍状白云石胶结物由热液作用形成,有3个方面证据:① $\Delta 47$ 值为0.419~0.427,计算的温度为199.3~210.1°C,流体氧同位素值为7.8‰~8.6‰(SMOW)[表1,图4(b)],为典型的热液卤水环境下形成的;②本文研究还做了包裹体测温分析,平均温度为201°C,与 $\Delta 47$ 测温结果接近;③锶同位素值明显高于同期海水的[图4(a)],与四川盆地灯影组葡萄花边状白云岩中热液成因的粗晶鞍状白云石胶结物的锶同位素特征相似^[41]。从这一例子说明碳酸盐岩二元同位素可直接判别高温环境下形成的白云石胶结物的形成环境。

对于围岩有4个方面特征说明其早期形成,后期受埋藏热液流体影响而发生成岩改造:①围岩阴

极发光几乎不发光[图2(f)],指示氧化环境,说明其为早期交代成因;② $\Delta 47$ 值为0.454,计算温度为165.5°C[表1,图4(b)],明显是受到后期热液流体影响而使得测温升高;③围岩的流体氧同位素值为4.8‰(SMOW),介于海水(0‰)和鞍状白云石流体氧同位素(7.8‰~8.6‰)之间[图4(b)];④锶同位素值也是处于中二叠世同期海水范围^[42]和鞍状白云石的锶同位素之间[图4(a)]。因此推测围岩因后期高温热液流体加入而发生了重结晶成岩改造,使得围岩的测温明显升高,锶同位素和流体氧同位素反映早期海水和后期热液流体混合特征。这一例子说明早期形成的白云岩如果受后期流体加入发生成岩改造, $\Delta 47$ 值以及 $\Delta 47$ 测温和流体氧同位素的结果都会发生变化,记录的是矿物初始形成环境和

后期流体加入发生生成岩改造环境的混合结果。

3.3.3 四川盆地长兴组生物礁灰岩

对于四川盆地长兴组生物礁灰岩成因已有一些相关研究,早期有研究认为礁灰岩中缺乏白云石化作用的原因是早成岩阶段强烈的海水胶结作用造成孔隙被充填,致使后期流体无法进入岩石中发生白云石化作用^[43]。潘立银等^[30]认为生物礁灰岩中块状亮晶方解石为埋藏成岩作用的产物,且对孔隙的最终丧失起决定性作用。本文将从二元同位素出发来分析生物礁灰岩中围岩和块状亮晶方解石的形成环境。

从图5(a)中可以看出围岩和块状亮晶方解石的氧和锶同位素比较接近,主体落在晚二叠世海水锶同位素范围^[44],从这2个地球化学指标无法充分

区分2种组构的成因。而开展碳酸盐岩二元同位素研究后可以很好区分2种组构的特征[图5(b)],块状亮晶方解石 $\Delta 47$ 值为 $0.419\sim 0.431$,计算其温度为 $109.1\sim 114.2^{\circ}\text{C}$,说明是埋藏阶段形成。这一结果与前人利用包裹体一温度测温的结果是一致的^[31],流体氧同位素为 $7.5\text{‰}\sim 8\text{‰}$,说明成岩流体主要为地层卤水。因此块状亮晶方解石是埋藏环境下地层卤水作用下而形成的胶结物充填孔隙。

相比之下,围岩的 $\Delta 47$ 测温和流体氧同位素组值都明显低于块状亮晶方解石, $\Delta 47$ 值为 0.547 ,计算其温度为 66.2°C ,流体氧同位素值为 1.9‰ (表1),流体接近海水性质,从这组数据来看围岩为海底成岩环境中形成,由于受到后期埋藏阶段高温影响而使得 $\Delta 47$ 测温偏高,成岩流体为弱咸化海水。

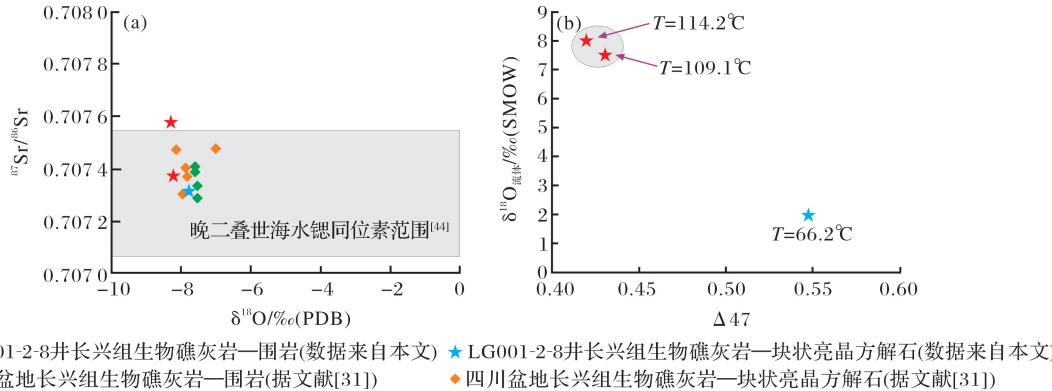


图5 四川盆地长兴组生物礁灰岩围岩和块状亮晶方解石胶结物氧、锶同位素和 $\Delta 47$ 特征

Fig.5 The C/O/Sr isotopic and clumped isotopic characteristics of the host rock and sparry calcite cements of the reef limestone from the Lower Permian Changxing Formation in Sichuan Basin

通过这一实例说明对于晚期高温环境下形成的方解石矿物,通过二元同位素值可以计算其形成温度和流体氧同位素,从而直接判别形成环境。而对于早期形成的灰岩,即使没有后期流体加入发生生成岩改造,仅仅受到高温的影响,碳酸盐岩的二元同位素值测温会受后期影响而变高,但这种情况下流体氧同位素保持原始形成环境流体特征。

3.4 关于二元同位素应用的讨论

关于碳酸盐岩二元同位素在碳酸盐矿物形成温度的研究方面也经历了不同阶段。方法建立初期,研究者们认为 $\Delta 47$ 值直接反映矿物形成时的温度,不会由于受到后期地层埋藏时的高温影响而发生变化。近几年的研究逐渐发现,碳酸盐矿物形成后受到不同程度的后期热事件影响后,其 $\Delta 47$ 值会发生改变,不同的矿物以及不同程度的高温影响都会造

成不同的结果。Millan等^[9]认为对于经过高温改造的岩石样品来说,白云石比方解石更能保持 $\Delta 47$ 不变,即使白云石经历了高达 180°C 的埋藏环境,仍可以保留低温形成的原始二元同位素信息。Bonifacie等^[45]认为白云石比方解石具有更高的保存 $\Delta 47$ 温度能力,白云石约为 300°C ,方解石约为 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。Henkes等^[46]认为对方解石来说,如果经历 100°C 以上的长时期的高温环境,方解石的二元同位素值可能会发生改变,使得计算的温度偏高。可以看出关于不同碳酸盐矿物保持 $\Delta 47$ 值不变的温度范围还存在很多争议,但总体上都认为经过高温改造的岩石样品来说,白云石比方解石更能保持 $\Delta 47$ 不变。

在前人研究的基础上,本文通过3组碳酸盐岩样品的分析后,对于二元同位素的应用初步有以下

几个方面的认识:

(1)对于类型简单并未受明显成岩改造的碳酸盐岩样品,通过二元同位素获得的温度和流体氧同位素参数可以直接指示样品的形成温度和流体性质,从而可判别其形成环境。例如西沙群岛中新统白云岩,茅口组斑马状白云岩中的鞍状白云石以及长兴组礁灰岩中的块状亮晶方解石。

(2)对于方解石, Henkes 等^[46]认为 100℃以上的高温环境就会影响其 $\Delta 47$ 值,Bonifacie 等^[45]认为方解石保持 $\Delta 47$ 值不变的温度上限是 150~200℃。虽然方解石保持 $\Delta 47$ 值不变的温度范围还存在争议,但大多观点都认为方解石比白云石的 $\Delta 47$ 值更容易受环境温度影响而发生变化。本文长兴组礁灰岩的实例也证实了这一点(图 6),长兴组礁灰岩后期受高于 100℃埋藏环境影响,围岩 $\Delta 47$ 测温值升高。从流体氧同位素来看,仍保留矿物形成时流体性质,说明没有后期流体加入发生成岩改造。

(3)对于白云石,前人认为白云石即使经历了很高温度的埋藏环境,仍可保留低温形成的原始温度,如 Millan 等^[9]认为白云石经历了高达 180℃的埋藏环境仍可保持 $\Delta 47$ 不变;Bonifacie 等^[45]认为该温度可达 300℃。从本文的实例来看,斑马状白云岩经历了热液环境后(约 200℃),围岩的 $\Delta 47$ 测温明显升高(升高到 165.5℃),考虑到白云石具有很好的保持 $\Delta 47$ 值的能力,认为斑马状白云岩围岩 $\Delta 47$ 测温明显增加并非单纯由于后期高温的影响,主要原因是后期热液流体加入使围岩发生了重结晶成岩改造,发生了重结晶改造的白云石记录的 $\Delta 47$ 测温和流体氧同位素则会包含后期流体的信息,斑马状白云岩围岩的流体氧同位素值处于海水和热液卤水中间区间值也正说明其成岩流体是海水和热液卤水的混合(图 6)。

综上所述,利用碳酸盐岩二元同位素来研究碳酸盐岩形成环境的温度,结合氧同位素来研究成岩流体性质是碳酸盐岩成因及成岩环境研究的一种重要方法。但 $\Delta 47$ 值并非自矿物形成以后就不再变化的,由于古老海相碳酸盐岩成岩过程复杂、可能经历多期次的成岩改造,对于 $\Delta 47$ 数据的解释应用还有很多问题需要进一步研究探索。若无后期流体加入发生成岩改造,仅仅受到埋藏高温的影响,当埋藏温度达到一定值后,碳酸盐岩二元同位素值会发生变化,白云石比方解石具有更高的保存 $\Delta 47$ 温度能力,而此时流体氧同位素值始终反映矿

物初始形成环境特征。但如果后期流体加入而发生成岩改造,无论方解石还是白云石,其二元同位素信息都会发生变化,最终二元同位素和流体氧同位素记录的是矿物初始形成环境和后期流体加入成岩改造环境的混合结果。

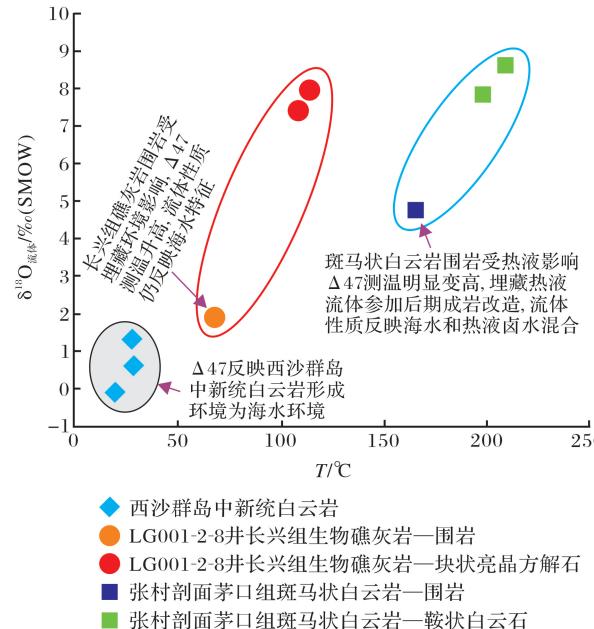


图 6 三组碳酸盐岩样品 $\Delta 47$ 测温和流体氧同位素特征

Fig.6 The $\Delta 47$ temperature and fluid oxygen isotopic characteristics of three types of carbonate rocks

4 结论

碳酸盐岩二元同位素是碳酸盐岩温度计,通过二元同位素可直接计算碳酸盐岩形成温度和流体氧同位素,因此,碳酸盐岩二元同位素越来越备受关注,在碳酸盐岩储层成岩作用研究中发挥重要作用。

本文从碳酸盐岩二元同位素入手,结合碳、氧、锶同位素,解剖了 3 组典型碳酸盐岩样品的成岩环境:①西沙群岛中新统白云岩形成于正常—轻微咸化海水环境;②四川张村剖面茅口组斑马状白云石的围岩发生重结晶改造,二元同位素测温明显升高,流体反映海水和热液卤水混合特征,鞍状白云石为典型热液作用产物;③LG001-2-8 井长兴组生物礁灰岩围岩形成于海底成岩环境,块状亮晶方解石是埋藏环境下地层卤水作用下而形成的胶结物充填破坏孔隙。

二元同位素对于研究碳酸盐岩形成温度和流体性质具有重要作用,但在应用时根据不同情况要综合应用和判别:①对于类型简单、未经历复杂成岩改造的高温和低温环境中形成的碳酸盐岩,二元同位

素可以直接指示其形成温度和流体性质从而判别成岩环境;②若无后期流体加入发生成岩改造,仅仅受到埋藏高温的影响,方解石的二元同位素值更易发生变化,而白云石在较高温度影响下仍可保留矿物低温形成的原始二元同位素信息;③如果后期流体加入而发生成岩改造,无论方解石还是白云石,其二元同位素信息都会发生变化,最终二元同位素和流体氧同位素记录的是矿物初始形成环境和流体加入成岩改造环境的混合结果。

参考文献(References)

- [1] Zhang Xiulian.Relationship between carbon and oxygen stable isotope in carbonate rocks and paleosalinity and paleotemperature of seawater[J].*Acta Sedimentologica Sinica*, 1985, 3(4):20-33.
张秀莲.碳酸盐岩中氧、碳稳定同位素与古盐度,古水温的关系[J].沉积学报,1985,3(4):20-33.
- [2] Chen Rongkun.Application of stable oxygen and carbon isotope in the research of carbonate diagenetic environment[J].*Acta Sedimentologica Sinica*, 1994, 12(1):11-21.
陈荣坤.稳定氧同位素在碳酸盐岩成岩环境中的应用[J].沉积学报,1994,12(1):11-21.
- [3] Dickson J A D, Montanez I P, Saller A H. Hypersaline burial diagenesis delineated by component isotopic analysis, Late Paleozoic limestones, West Texas[J].*Journal of Sedimentary Research*, 2001, 71(3):372-379.
- [4] Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates[J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(16):3461-3475.
- [5] Ferry J M, Passey B H, Vasconcelos C, et al. Formation of dolomite at 40-80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry[J].*Geology*, 2011, 39(6):571-574.
- [6] Loyd S J, Dickson J, Scholle P A, et al. Extensive, uplift-related and non-fault-controlled spar precipitation in the Permian Capitan Formation[J].*Sedimentary Geology*, 2013, 298(6): 17-27.
- [7] Loyd S J, Dickson J, Boles J R, et al. Clumped-Isotope constraints on cement paragenesis in septarian concretions[J].*Journal of Sedimentary Research*, 2014, 84(12):1170-1184.
- [8] Loyd S J, Corsetti F A, Eagle R A, et al. Evolution of Neoproterozoic Wonoka-Shuram Anomaly-aged carbonates: Evidence from clumped isotope paleothermometry[J].*Precambrian Research*, 2015, 264:179-191.
- [9] Millan M I, Machel H G, Bernasconi S M. Constraining temperatures of formation and composition of dolomitizing fluids in the upper Devonian Nisku Formation (Alberta, Canada) with clumped isotopes[J].*Journal of Sedimentary Research*, 2016, 86(2):107-112.
- [10] Winkelstern I Z, Lohmann K C. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry[J].*Geology*, 2016, 44(6):467-470.
- [11] Liu Qi, Tang Mao, Liu Yun. The method of clumped isotope [J].*Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2009, 28(supplement):93.
刘琪,唐茂,刘耘.二元同位素(Clumped isotope)方法的介绍[J].矿物岩石地球化学通报,2009,28(增刊):93.
- [12] Ma Xiufeng, Zhang Zhao Feng, Yan Shuang, et al. An introduction to clumped isotope[J].*Journal of Earth Environment*, 2012, 3(4):950-959.
马秀峰,张兆峰,严爽,等.耦合同位素简介[J].地球环境学报,2012,3(4):950-959.
- [13] Ji Shunchuan, Peng Tingjiang, Nie Junsheng, et al. Quantitative paleotemperature reconstruction of the Chinese Loess Plateau: A review[J].*Marine Geology & Quaternary Geology*, 2013, 33(3):151-158.
季顺川,彭廷江,聂军胜,等.黄土高原微生物膜类脂物和碳酸盐岩二元同位素重建古温度的研究进展[J].海洋地质与第四纪地质,2016,33(3):151-158.
- [14] Zheng Jianfeng, Li Jin, Ji Hancheng, et al. Clumped isotope thermometry and its application in dolomite reservoir: A case study of the Middle-Lower Cambrian in Traim Basin[J].*Marine Origin Petroleum Geology*, 2017, 22(2):1-7.
郑剑锋,李晋,季汉成,等.二元同位素测温技术及其在白云岩储层成因研究中的应用[J].海相油气地质,2017,22(2):1-7.
- [15] Eiler J M, Schauble E A. ^{18}O - ^{13}C - ^{16}O in Earth's atmosphere [J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68 (23): 4767-4777.
- [16] Eiler J M, Garzione C, Ghosh P. Response to comment on "Rapid uplift of the altiplano revealed through ^{13}C - ^{18}O bonds in paleosol carbonates[J].*Science*, 2006, 314:5800.
- [17] Schauble E A, Ghosh P, Eiler J. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first principle lattice dynamics[J].*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (10): 2510-2529.
- [18] Eiler J M. "Clumped-isotope" geochemistry-The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J].*Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(3-4):309-327.
- [19] Came R E, Eiler J M, Veizer J, et al. Coupling of surface temperatures and atmospheric CO_2 concentrations during the Paleozoic Era[J].*Nature*, 2007, 449(13):198-202.
- [20] Eiler J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry[J].*Quaternary Science Reviews*, 2011, 30(25):3575-3588.
- [21] Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer[J].*Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, 2006, 70 (6): 1439-1456.
- [22] Ghosh P, Eiler J M, Campana S E, et al. Calibration of the carbonate ‘clumped isotope’ paleothermometer for otoliths [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(11): 2736-2744.
- [23] Affek H P, Bar-Matthews M, Ayalon, et al. Glacial/inter-glacial temperature variations in Soreq cave Speleothemsas recorded by “clumped isotope” thermometry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(22): 5351-5360.
- [24] Passey B H, Levina N E, Cerling T E, et al. High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates [J]. Earth and Planetary Sciences, 2010, 107(25): 11245-11249.
- [25] Suarez M B, Passey B H, Kaakinen A. Paleosol carbonate multiple isotopologue signature of active East Asian summer monsoons during the late Miocene and Pliocene [J]. Geology, 2011, 39(12): 1151-1154.
- [26] Anderson T F, Arthur M A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems [C]// Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, et al. Stable Isotopes in Sedimentary Geology. Dallas: SEPM Short Course, 1983: 1-151.
- [27] MacDonald J, John C, Girard J P. Dolomitization processes in hydrocarbon reservoirs: Insight from geothermometry using clumped isotopes [J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2015, 13(11): 265-268.
- [28] Shenton B J, Grossman E L, Passey B H, et al. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization [J]. GSA Bulletin, 2015, 127(7/8): 1036-1051.
- [29] Budd D A, Hammes U, Ward W B. Cathodoluminescence in calcite cements: new insights on Pb and Zn sensitizing, Mn activation, and Fe quenching at low trace-element concentrations [J]. Journal of Sedimentary Research, 2000, 70(1): 217-226.
- [30] Pan Liyin, Zhang Jianyong, Hu Anping, et al. Paucity of pervasive dolomitization in Upper Permian Changxing reef limestones in the east of Sichuan Basin: Cause and implication [J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2015, 20(3): 28-32.
潘立银, 张建勇, 胡安平, 等. 四川盆地东部长兴组礁灰岩缺乏大规模白云石化作用的原因分析及启示 [J]. 海相油气地质, 2015, 20(3): 28-32.
- [31] Pan Liyin, Shen Anjiang, Shou Jianfeng, et al. Fluid inclusion and geochemical evidence for the origin of sparry calcite cements in Upper Permian Changxing reefal limestones, eastern Sichuan Basin (SW China) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2016, 171: 124-132.
- [32] Wei Xi, Zhu Yongjun, Yin Jihong, et al. Constrains and growing trend of biological reef in South China Sea Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2006, 13(1): 7-13.
魏喜, 祝永军, 尹继红, 等. 南海盆地生物礁形成条件及发育趋
- 势 [J]. 特种油气藏, 2006, 13(1): 7-13.
- [33] Zhang Daojun, Liu Xinyu, Wang Yahui, et al. Sedimentary evolution and reservoir characteristics of carbonate rocks since Late Miocene in Xisha area of the South China Sea [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2015, 40(4): 606-614.
- 张道军, 刘新宇, 王亚辉, 等. 西沙地区晚中新世以来碳酸盐岩的沉积演化及储层特征 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2015, 40(4): 606-614.
- [34] He Qixiang, Zhang Mingshu. Origin of Neogene dolomites in Xisha islands and their significance [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 1990, 10(2): 45-55.
何起祥, 张明书. 西沙群岛新第三纪白云岩的成因与意义 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 1990, 10(2): 45-55.
- [35] Wei Xi, Zhu Yongjun, Xu Hong, et al. Discussion on Neogene dolostone forming condition in Xisha Islands evidences from isotope C and O and fluid inclusions [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(9): 2394-2404.
魏喜, 祝永军, 许红, 等. 西沙群岛新近纪白云岩形成条件的探讨: C、O 同位素和流体包裹体证据 [J]. 岩石学报, 2006, 22(9): 2394-2404.
- [36] Wei Xi, Jia Chengzao, Meng Weigong, et al. Mineral content and geochemistry characteristics of carbonate rock in well No. Xichen-1 and geological significance [J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(11): 3015-3025.
魏喜, 贾承造, 孟卫工, 等. 西琛 1 井碳酸盐岩的矿物成分、地化特征及地质意义 [J]. 岩石学报, 2007, 23(11): 3015-3025.
- [37] Wang Zhenfeng, Shi Zhiqiang, Zhang Daojun et al. Microscopic features and genesis for Miocene to Pliocene dolomite in Well Xike-1, Xisha Islands [J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2015, 40(4): 633-644.
王振峰, 时志强, 张道军, 等. 西沙群岛西科 1 井中新统一上新统白云岩微观特征及成因 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2015, 40(4): 633-644.
- [38] Li Z, Goldstein R H, Franseen E K. Ascending freshwater-mesohaline mixing: A new scenario for dolomitization [J]. Journal of Sedimentary Research, 2013, 83(3): 277-283.
- [39] Hodell D A, Woodruff F. Variations in strontium isotopic ratio of the seawater during the Miocene: Stratigraphic and geochemical implications [J]. Paleoceanography, 1994, 9(3): 405-426.
- [40] Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(2): 263-283.
- [41] Hao Yi, Zhou Jingao, Chen Xu, et al. Genesis and Geological Significance of Upper Sinian Dengying Dolostone with Grape-lace Shaped Cement, Sichuan Basin [J]. Marine Origin Petrole-

- um Geology, 2015, 20(4):57-64.
- 郝毅,周进高,陈旭,等.四川盆地灯影组“葡萄花边”状白云岩成因及地质意义[J].海相油气地质,2015,20(4):57-64.
- [42] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 161:59-88.
- [43] Lei Bianjun, Qiang Zitong, Chen Jigao. Diagenesis and pore evolution of Upper Permian reefs, eastern Sichuan Province [J]. Oil & Gas Geology, 1991, 12(4):364-375.
- 雷卞军,强子同,陈季高.川东上二叠统生物礁成岩作用与孔隙演化[J].石油与天然气地质,1991,12(4):364-375.
- [44] Korte C, Kozur H, Bruckschen P, et al. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(1):47-62.
- [45] Bonifacie M, Calmels D, Eiler J. Clumped isotope thermometry of marbles as an indicator of the closure temperatures of calcite and dolomite with respect to solid-state reordering of C-O bonds[J]. Mineralogical Magazine, 2013, 77(77):738.
- [46] Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, et al. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 139:362-382.

The implication and significance of clumped isotope in carbonate reservoirs

Hu An-ping^{1,2}, Shen An-jiang^{1,2}, Pan Li-yin^{1,2}, Wang Yong-sheng^{1,2}, Li Xian-jing^{1,2}, Wei Dong-xiao^{1,2}

(1. PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, Hangzhou 310023, China;

2. CNPC Key Laboratory of Carbonate Reservoirs, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Carbonate clumped isotope has become a new kind of carbonate thermometry in recent years. After calculated from clumped isotope, the carbonate formation temperature and the oxygen isotope of the diagenetic fluids could be derived, which are of great significance to the study of diagenetic environment of carbonate reservoirs. Three kinds of typical carbonates were collected for clumped isotope and other elements isotope study, to conclude the implication of clumped isotope in the carbonate reservoirs diagenesis: ① for simple samples without complex diagenetic modification, the clumped isotope and its calculated results directly indicate the temperature and fluid properties of the diagenetic environment; ② for the samples only influenced by burial high temperature, the clumped isotope temperature might change and reflect the burial environment, but the oxygen isotope unchanged and indicated the original forming environment; ③ for the samples obviously reformed by post-diagenesis due to post-fluid entering, the clumped isotope temperature and oxygen isotope of the fluid will change in both calcite and dolomite, indicating the mixed result of the carbonate formation environment and post-diagenetic environment.

Key words: Clumped isotope; Carbonate reservoirs; Temperature; Fluid properties; Diagenesis