

团簇同位素在白云岩化流体恢复中的应用与局限性

李平平^{1,2},王 淳^{1,2},邹华耀^{1,2},余新亚³

[1. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249; 2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院,北京 102249;
3. 中国地质大学(武汉) 资源学院,武汉 湖北 430074]

摘要:碳酸盐的团簇同位素(Δ_{47})可以直接确定矿物的形成温度,结合矿物的氧同位素,还可以根据传统的氧同位素温度计确定矿物生长的流体(水)的氧同位素($\delta^{18}\text{O}$),提供了一种潜在的确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 、分析白云岩化流体来源的新方法。受白云岩化之后的重结晶作用和高温固态重置作用的影响,白云岩的团簇同位素温度($T_{\Delta_{47}}$)会比白云岩作用实际发生时期的温度偏高,给直接利用 $T_{\Delta_{47}}$ 来恢复白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 造成了一定的局限性。为了分析四川盆地东北部地区长兴组-飞仙关组白云岩化流体的来源,开展了普光气田和元坝气田的白云岩团簇同位素研究。普光气田和元坝气田长兴组-飞仙关组白云岩的 $T_{\Delta_{47}}$ 在70~130℃,是重结晶作用和固态重置之后的白云岩视平衡温度。根据地层温度演化史和白云石的固态重置模型,固态重置作用导致川东北地区白云岩的平衡温度增高了30~35℃。经固态重置恢复之后确定的白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)在0~4‰,表明白云岩化流体来源于高盐度的蒸发流体。

关键词:团簇同位素;氧同位素;重结晶作用;白云岩;白云岩化流体;碳酸盐岩;四川盆地

中图分类号:TE122.2 **文献标识码:**A

Application of clumped isotopes to restoration of dolomitizing fluids and its limitations

Li Pingping^{1,2}, Wang Chun^{1,2}, Zou Huayao^{1,2}, Yu Xinya³

[1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
3. Faculty of Earth Resource, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China]

Abstract: Clumped isotopes (Δ_{47}) can be used to determine formation temperature of carbonate minerals. If combined with the conventional oxygen thermometer and $\delta^{18}\text{O}$ of the minerals, the temperature can be used further to calculate the $\delta^{18}\text{O}$ of fluids (water), in which the minerals are developed. This provides a potential new method for determining the $\delta^{18}\text{O}$ and sources of dolomitizing fluids. However, affected by recrystallization and solid-state reordering after dolomitization, the clumped isotope temperature ($T_{\Delta_{47}}$) usually reads higher than the actual dolomitization temperature, thus limiting the application of $T_{\Delta_{47}}$ to the restoration of fluid $\delta^{18}\text{O}$. To determine the sources of the dolomitizing fluids from the Changxing (P_{2c}) and Feixianguan Formations (T_{1f}) in northeastern Sichuan Basin, clumped isotopes of dolomite samples from the Puguang and Yuanba gas fields were collected and measured. The $T_{\Delta_{47}}$ of P_{2c} and T_{1f} dolomite samples from the two gas fields ranges between 70 °C and 130 °C, which, however, should be seen as apparent temperature of the samples considering the effect of recrystallization and solid-state reordering. The thermal history and solid-state reordering model results show that the apparent temperature of the samples would increase by about 30–35 °C under high-temperature solid-state reordering and the $\delta^{18}\text{O}$ of the dolomitizing fluids is 0–4‰ (SMOW) after restoring solid-state reordering, indicating a high-salinity evaporative sea water source.

Key words: clumped isotope, oxygen isotope, recrystallization, dolomite, dolomitizing fluid, carbonate, Sichuan Basin

收稿日期:2021-01-25;修订日期:2021-04-16。

第一作者简介:李平平(1980—),男,副教授,碳酸盐岩储层地质学和油气成藏机理。E-mail:lpp@cup.edu.cn。

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA14010306);国家科技重大专项(2017ZX05005-003-003)。

白云岩化的流体性质与来源识别,是建立白云岩化模式和预测白云岩分布的关键问题之一^[1]。对于白云岩化的流体来源分析,传统研究主要依据地质(白云岩的分布特征)、同位素地球化学($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 等)和元素地球化学(Fe, Mn 和 REE 等)的分析进行推测^[1-5],而对于白云岩化流体(水)的性质,比如如何确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$,目前尚存在诸多难题。确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 时,根据传统的氧同位素温度计^[2, 6-7],需要确定白云石的 $\delta^{18}\text{O}$ 和形成温度,前者容易获得,但白云石的形成温度研究较少,这也是确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 的难点所在。此外,现今白云岩储集层中的地层水在白云岩化之后还经历了复杂的烃-水-岩相互作用,难以代表白云岩化时期的流体性质。

团簇同位素(clumped isotopes)最早由美国加州理工学院的 John Eiler 教授团队提出,并实现了对碳酸盐团簇同位素(Δ_{47})的测定^[8-10]。国内部分学者也称之为二元同位素、耦合同位素^[11-14]。碳酸盐的 Δ_{47} 可以直接确定碳酸盐矿物(比如方解石或白云石等)的形成温度^[10],结合矿物本身的 $\delta^{18}\text{O}$,并利用氧同位素温度计,就可以确定矿物生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$,这为确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 提供了新的解决办法^[15]。目前 Δ_{47} 在白云岩化的流体来源与模式中也得到了广泛的应用^[12, 16-20]。但是白云石形成后的重结晶作用,或深埋过程的高温固态重置作用,会改变白云石的 Δ_{47} ^[21-24],由此确定的白云石生长温度要高于实际的白云石生长温度,这对于利用白云石的 Δ_{47} 来确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 造成了一定的局限性。

四川盆地东北部地区在晚二叠世一早三叠世为陆棚-台地沉积,在开江-梁平陆棚东侧和西侧的台地边缘相带均发育了优质的白云岩储层,是普光和元坝大气田的主力储层^[25-26]。东侧台地的长兴组-飞仙关组白云岩被认为是渗透回流成因^[27-31],而且在东侧台地的飞仙关组早期确实存在一个蒸发台地,可以提供白云岩化所需要的富镁离子的卤水^[32]。但是西侧台地的元坝气田白云岩主要发育在长兴组,而且长兴组和飞仙关组早期在侧向上均未见蒸发台地发育,仅在飞仙关组末期发育蒸发台地,导致西侧台地的白云岩化流体来源不清。此外,该地区的白云岩发生了多期的重结晶作用^[28],并经历了 200 °C 以上的高温^[33-34]。因此,本研究以长兴组-飞仙关组白云岩为例,阐明利用 Δ_{47} 确定白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 的方法,并说明该方法存在的局限性。

1 地质背景

四川盆地在中二叠世整体为开阔台地沉积,在晚二叠世受峨眉地裂运动的影响,在盆地的东北部发生了裂隙,产生了构造和沉积分异,在川东北地区形成了北西-南东向的开江-梁平陆棚或海槽^[35-36],陆棚东侧发育孤立的台地,陆棚西侧为与海陆过渡相和陆相毗邻的台地(图1)。长兴组沉积期在台地边缘相带发育了高能的礁-滩相沉积,飞仙关组一段和二段沉积期基本继承了长兴组的沉积格局,在台地边缘相带发育了高能滩相沉积。在飞二段沉积期,东侧台地的台内为蒸发台地,发育了大量的膏盐岩;但是西侧台地的台内为开阔台地沉积,主要发育泥晶灰岩。至飞三段-飞四段沉积期,构造分异被逐渐填平补齐,川东北地区整体演化为蒸发台地,在飞四段末期普遍发育膏盐岩沉积(图2)。

2 团簇同位素与白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 恢复基本原理

团簇同位素指的是含有 2 个及以上的重同位素(稀有同位素)的同位素分子^[10]。以 CO_2 分子为例,共含有 12 个同位素分子: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, 其中后面的 8 个同位素分子含有 2 个及以上的重同位素(^{13}C , ^{17}O , ^{18}O),属于团簇同位素。其中质量数为 47 的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的随机丰度最高(44.4×10^{-6}),利用目前的同位素质谱仪可以比较精确地测定,而其他团簇同位素的随机丰度都很低导致难以精确测定^[10],因此 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 是目前 CO_2 的团簇同位素的主要研究对象,用 Δ_{47} 来表示碳酸盐矿物的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 丰度偏离随机丰度的程度^[10](公式1)。

$$\Delta_{47} = [(R^{47}/R^{47*} - 1) - (R^{46}/R^{46*} - 1) - (R^{45}/R^{45*} - 1)] \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: R^i 是 m_i/m_{44} 的丰度比(m 为 CO_2 的分子质量数, i 分别为 45, 46, 47),无量纲。 $R^{45*} = R^{13} + 2R^{17}$, $R^{46*} = 2R^{18} + 2R^{13}R^{17} + (R^{17})^2$, $R^{47*} = 2R^{13}R^{18} + 2R^{17}R^{18} + R^{13}(R^{17})^2$, 其中 R^{13} , R^{17} 和 R^{18} 分别是 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的丰度比。

与传统的氧同位素温度计相对应,利用 Δ_{47} 确定碳酸盐矿物(比如方解石和白云石)的形成温度可称之为团簇同位素温度计^[10]。碳酸盐团簇同位素温度

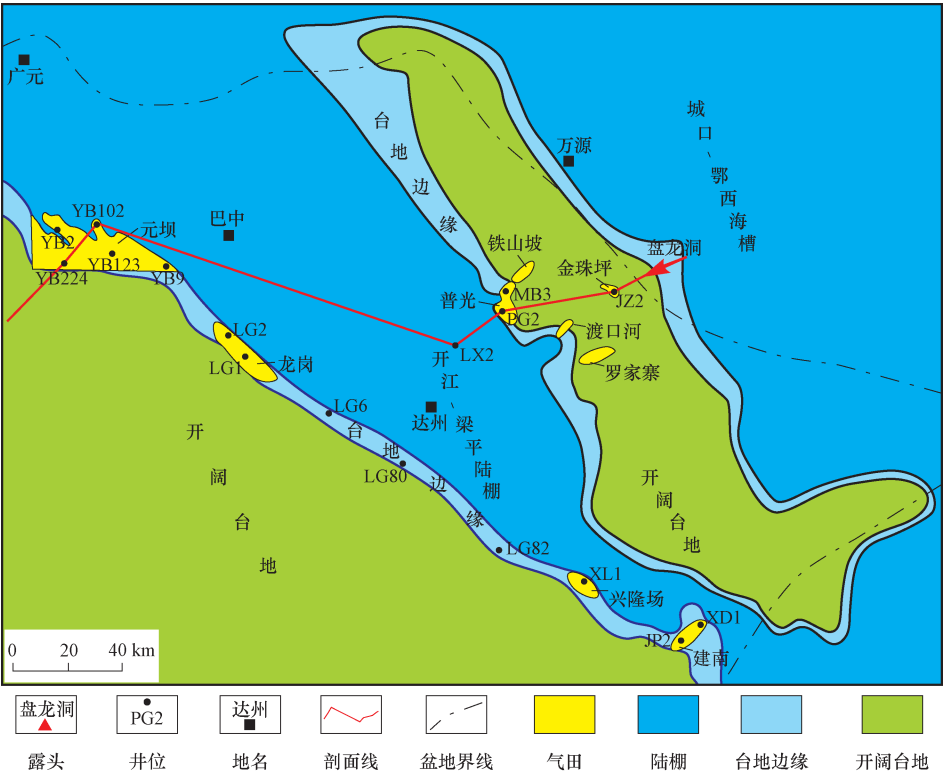


图 1 四川盆地东北部地区长兴组沉积相展布与主要气田分布

Fig. 1 Sedimentary facies and major gas fields in the P_2c in northeastern Sichuan Basin

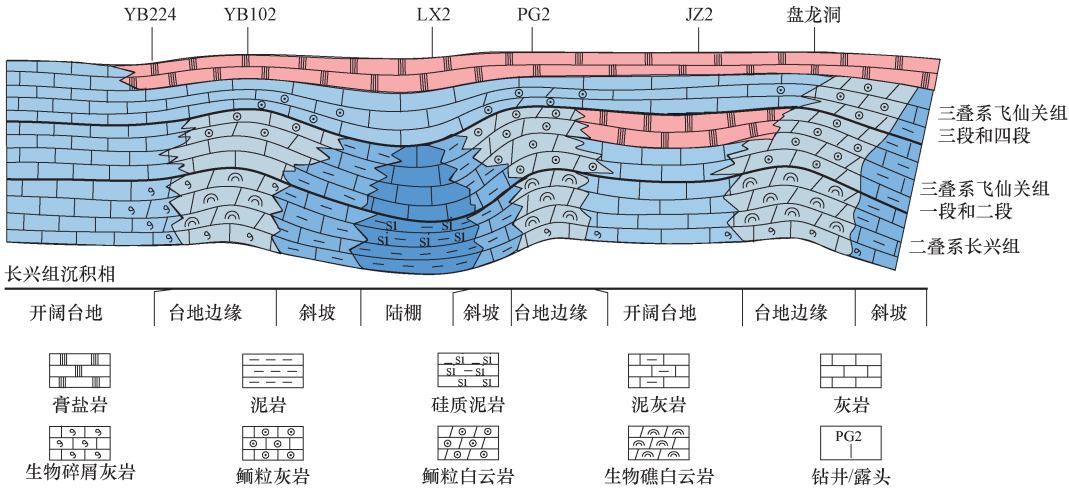


图 2 四川盆地东北部地区开江 - 梁平西侧和东侧台地的长兴组 - 飞仙关组岩性剖面图 (剖面线位置见图 1)

Fig. 2 Lithologic section of P_2c - T_1f in the western and eastern platform across the Kaijiang-Liangping trough in northeastern Sichuan Basin (see Fig. 1 for the section line position)

计主要基于 ^{13}C 和 ^{18}O 的交换反应(公式 2),矿物中的 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ 的丰度是该反应的平衡常数的函数,与反应温度有关。目前还不能直接测定碳酸盐矿物中的这些同位素分子的丰度,只能测定碳酸盐矿物溶解产生的 CO_2 的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的丰度(Δ_{47}),然后利用前人建立的温度标定方程直接确定矿物的形成温度。目前普遍认为方解石和白云石的磷酸溶解产生的 Δ_{47} 分馏差异

非常小,因此可用相同的温度标定方程来确定方解石和白云石的形成温度^[37-38]。碳酸盐矿物的形成温度确定之后,结合矿物的氧同位素($\delta^{18}\text{O}$),就可利用传统的氧同位素温度计(公式 3)^[7]确定矿物的生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$,比如确定白云岩化流体(H_2O)的 $\delta^{18}\text{O}$ 。
$$\text{Ca}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_3 + \text{Ca}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 = \text{Ca}^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2 + \text{Ca}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_3 \quad (2)$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{白云石-水}} = 3.140 \times 10^6 / T^2 - 3.14 \quad (3)$$

式中: $\alpha_{\text{白云石-水}}$ 为白云石和水之间的氧同位素分馏系数,无量纲; T 为白云石的平衡温度, K。

3 样品与实验

本研究采集了开江-梁平陆棚东侧台缘带的普光气田长兴组-飞仙关组白云岩样品 40 件,以及西侧台缘带元坝气田的长兴组白云岩样品 26 件。白云岩样品基本涵盖了所有的岩石结构类型:晶粒白云岩(包括泥-粉晶白云岩、细-中晶白云岩、粗晶的糖粒状白云岩)、残余颗粒(鲕粒或砂屑)白云岩、残余生屑白云岩,以及生物礁白云岩(图 3)。

样品全部经过岩石薄片鉴定和 X 衍射分析,确保白云石的含量在 95% 以上。样品经粉碎和研磨至 200 目以下,然后采用 Eagle 等提出的方法^[39]对样品进行预处理:把粉末样品与 3% 的双氧水 (H_2O_2) 反应 4 h,除去可能存在的有机质污染,然后把样品低温 (50 °C 左右) 烘干,最后在 MAT253 气源同位素质谱仪上进行 Δ_{47} 的测定。 Δ_{47} 在美国加州理工学院 John Eiler 的实验室进行测定,详细的实验流程见文献^[40-41],可简单概述如下:10 mg 左右的碳酸盐粉末样品与 103% 的磷酸在 90 °C 反应,产生的 CO_2 经过系列的冷冻除水和去

除杂质气体,然后进入质谱仪测定质量数为 44 ~ 49 的 CO_2 的丰度,计算出 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 Δ_{47} 。 Δ_{47} 经过了绝对参考体系转换, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的误差低于 $\pm 0.01\text{‰}$, Δ_{47} 的误差低于 $\pm 0.02\text{‰}$ 。最后,利用 Bonifacie 等提出的碳酸盐的温度标定方程^[42] (公式 4) 计算白云石的形成温度。

$$\Delta_{47} (90\text{ °C}) = 0.0422 \times 10^6 T^{-2} + 0.1262 \quad (4)$$

4 结果与讨论

4.1 白云岩的视平衡温度及影响因素

利用 Δ_{47} 和温度标定方程确定的普光气田和元坝气田的长兴组-飞仙关组白云岩的形成温度 ($T_{\Delta_{47}}$) 具有较大的分布范围(图 4),其中普光气田的长兴组-飞仙关组白云岩主要在 70 ~ 120 °C,对应的白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ 在 2‰ ~ 6‰,元坝气田的长兴组白云岩主要在 100 ~ 135 °C,对应的白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ 在 4‰ ~ 8‰。按照前人研究成果,早三叠世的古海水温度高达 35 °C 左右^[43],按照古地温梯度 3 °C/100 m,普光气田白云岩的形成深度在 1 100 ~ 2 800 m,元坝气田白云岩的形成深度在 2 100 ~ 3 300 m。

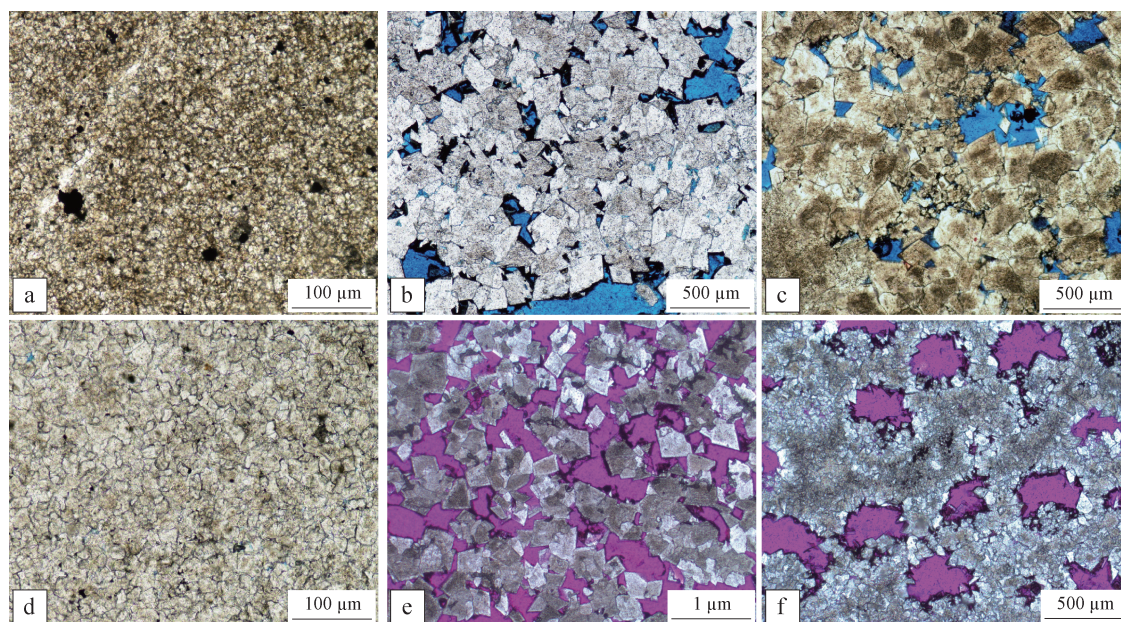


图 3 四川盆地东北部地区元坝(YB)气田和普光(PG)气田长兴组-飞仙关组白云岩的主要岩石结构类型

Fig. 3 Major dolomite texture patterns of $\text{P}_2\text{c-T}_1\text{f}$ in the Yuanba (YB) and Puguang (PG) gas fields in northeastern Sichuan Basin

a. YB2 井, P_2c , 埋深 6 550.3 m, 泥-粉晶白云岩; b. YB102 井, P_2c , 埋深 6 773.4 m, 细晶白云岩; c. YB123 井, P_2c , 埋深 6 944.0 m, 残余生屑白云岩; d. PG12 井, T_1f^2 , 埋深 6 006.7 m, 粉晶白云岩; e. PG2 井, T_1f^1 , 埋深 5 066.0 m, 中晶白云岩; f. PG2 井, T_1f^2 , 埋深 4 946.8 m, 残余颗粒白云岩

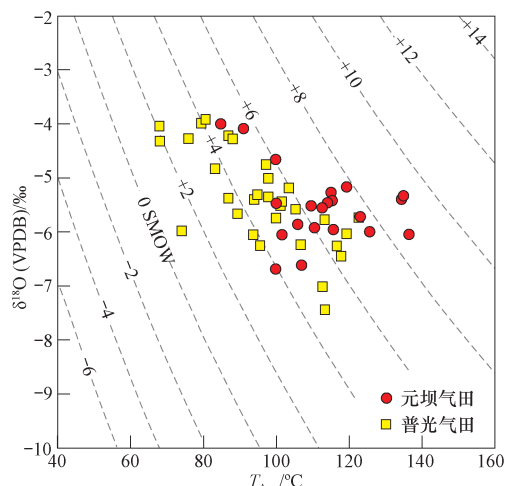


图4 四川盆地东北部地区元坝气田和普光气田白云岩的氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)与团簇同位素温度($T_{\Delta_{47}}$)关系

Fig. 4 Relationship of $\delta^{18}\text{O}$ and $T_{\Delta_{47}}$ of dolostones from the Yuanba and Puguang gas fields in northeastern Sichuan Basin

显然,这与人研究得出的川东北地区长兴组-飞仙关组白云岩为早期渗透回流成因^[27-29]的观点存在较大差异。根据前人研究,长兴组-飞仙关组白云岩主要发育在台缘高能礁滩相带^[27],容易遭受大气淡水溶蚀,形成大量的非选择性溶蚀孔隙,比如鲕粒的铸模孔和生物的体腔孔,而且现今的残余鲕粒白云岩或残余生屑白云岩也保留了这些早期溶蚀孔隙(图3c, f);此外,这些溶蚀孔隙在纵向上表现一定的旋回性,即在每个高频旋回的中、上部容易发育大气淡水淋滤相关的非选择性溶蚀孔隙^[27,30,44-48],保留了早期灰岩遭受大气淡水淋滤产生的孔隙特征的纵向变化。这些岩石学特点表明白云岩化发生在较早的阶段,否则这些大气淡水溶蚀孔隙会在随后的埋藏阶段发生胶结作用被破坏,从而在现今的白云岩储层中难以保留。另外,东侧台地的长兴组-飞仙关组白云岩的Sr同位素与飞仙关组早期海水的Sr同位素在相同分布范围^[28],表明白云岩化流体主要为飞仙关组早期流体。而且东侧孤立台地内部在飞仙关组二段沉积期发育蒸发台地,可以提供充足的富Mg离子的高盐度卤水^[32],因此,地质和地球化学特征均支持卤水渗透回流的早期白云岩化模式。

本研究通过 Δ_{47} 直接获得的白云石生长温度($T_{\Delta_{47}}$)应该不是真实的白云岩化的温度,而是白云岩的视平衡温度。碳酸盐矿物的 Δ_{47} 主要受到了重结晶和高温固态重置的影响^[22-23,41],从而改变矿物的 $T_{\Delta_{47}}$,由此获得的矿物的生长温度为矿物的视平衡温度。重结晶作用是碳酸盐岩中常见的成岩作用,可以在较大

的温度范围发生。四川盆地长兴组-飞仙关组白云岩从泥-粉晶到粗晶的糖粒状白云岩均有发育(图3),表明发生了不同程度的重结晶作用,而且泥-粉晶白云岩的 $T_{\Delta_{47}}$ 最低,晶粒较粗的白云岩的 $T_{\Delta_{47}}$ 较高,表明重结晶作用影响了 Δ_{47} 的分布,即现今白云岩的 $T_{\Delta_{47}}$ 应该是白云岩化之后发生的重结晶之后的平衡温度,而不是白云岩化发生时期的温度。此外,白云岩在晚期的深埋过程经历了200℃以上的高温^[33-34],按照Lloyd等的研究^[24],晚期高温可导致白云石中的 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 发生固态重置,导致 $T_{\Delta_{47}}$ 进一步偏高。因此,用 Δ_{47} 获得的白云石的 $T_{\Delta_{47}}$ 往往是重结晶和固态重置之后的视平衡温度,需要评估重结晶和固态重置的影响以较准确地恢复白云石的形成温度和白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 。

4.2 方解石和白云石的固态重置过程

对于方解石和白云石的固态重置动力学研究,目前主要有2个模型:缺陷-平衡模型^[22,49]以及固态扩散-交换模型^[23]。尽管模型的研究思路存在差异,但是都认为方解石和白云石的固态重置效应存在较大的差异。参考普光气田的埋藏热演化历史,以四川盆地长兴组-飞仙关组为例,假定地层温度在120 Ma达到200~220℃,然后逐渐降温至120℃左右^[33],采用Stolper and Eiler提出的固态扩散-交换模型^[23],可得出方解石和白云石的固态重置演化路径(图5a)。

对于方解石而言,当埋藏温度(环境温度)小于100℃,随着埋藏温度增加,方解石未发生固态重置,其 $T_{\Delta_{47}}$ 保持不变;当埋藏温度在100~200℃时,方解石开始发生部分固态重置,其 $T_{\Delta_{47}}$ 会随着环境温度的升高而逐渐升高,并不断接近环境温度;当埋藏温度大于200℃时,方解石发生完全固态重置,其 $T_{\Delta_{47}}$ 与环境温度达到平衡;随着晚期的抬升降温,方解石发生再重置作用,其 $T_{\Delta_{47}}$ 也会逐渐降低至150~160℃发生封闭,之后不再随着埋藏温度的降低而降低(图5a)。对于白云石而言,在埋藏温度小于150℃时,白云石不会发生固态重置作用,其 $T_{\Delta_{47}}$ 保持不变;当埋藏温度在大于150℃时,白云石开始发生固态重置作用,其 $T_{\Delta_{47}}$ 会逐渐增加;当埋藏温度达到220℃时,其 $T_{\Delta_{47}}$ 会逐渐增加至120℃,之后随着晚期的抬升降温过程,白云石的 $T_{\Delta_{47}}$ 会稍有降低至110℃(图5a)。根据Lloyd等的研究^[24],当埋藏温度达到250~300℃时,白云石的 $T_{\Delta_{47}}$ 才会与环境温度达到平衡。

四川盆地的普光气田和元坝气田长兴组-飞仙关组储层发育大量的固体沥青,天然气主要为原油裂解

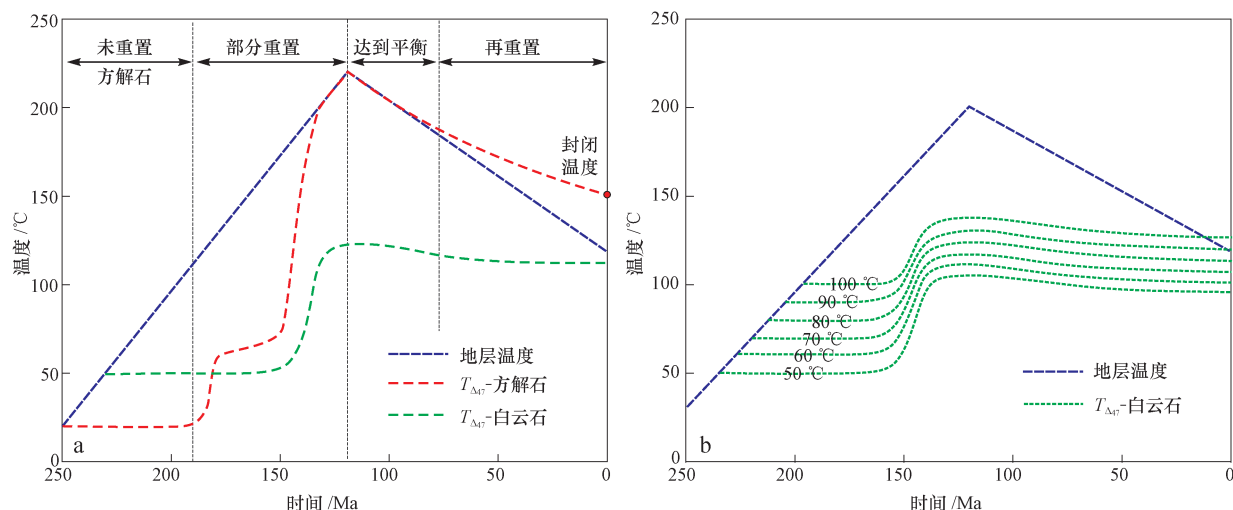


图5 四川盆地长兴组-飞仙关组不同初始温度的白云石和方解石固态重置模型

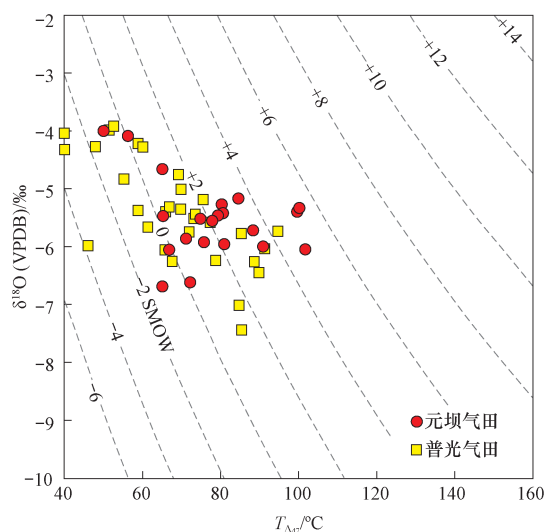
Fig. 5 Solid-state reordering model of calcite and dolomite with diverse initial temperatures of P_2c and T_{1f} in the Sichuan Basin

a. 最大地层温度为 250 °C, 白云石和方解石; b. 最大地层温度为 200 °C, 白云石

气,其最大埋藏温度应该超过 200 °C^[33-34]。白云石发生固态重置作用的可能性极大,因此有必要根据白云石的固态重置的动力学模型,恢复重置前的 $T_{\Delta 47}$,便于获得成岩流体的信息。普光气田的现今地层温度在 120 °C 左右,假定地层最大温度在 200 °C 左右^[33],对于不同的重结晶温度,其在固态重置之后的温度也存在一定的差异性。如果白云石在 50 °C 发生重结晶平衡,发生固态重置之后的平衡温度在 90 ~ 100 °C;如果白云石在 100 °C 发生重结晶平衡,发生固态重置之后的平衡温度在 120 ~ 130 °C (图 5b)。按照现今的普光气田的白云石的视平衡温度接近 120 °C (图 4),与白云石在 90 °C 达到重结晶平衡再发生固态重置的结果比较吻合 (图 5b)。因此,按照这个固态重置的演化模型,可以认为固态重置导致普光气田的白云岩的温度增加了 30 ± 5 °C (1σ)。元坝气田的现今地层温度在 150 °C 左右,晚期降温过程导致白云岩的 $T_{\Delta 47}$ 的降幅要低于普光气田,固态重置导致白云岩温度增加了 35 ± 5 °C (1σ)。

4.3 白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 与来源

经过固态重置恢复之后的 $T_{\Delta 47}$ 如图 6 所示,普光气田的白云岩的平衡温度在 40 ~ 100 °C,元坝气田的长兴组白云岩在 60 ~ 100 °C。经固态重置恢复之后的 $T_{\Delta 47}$ 主要受到了重结晶作用的影响,并且随着重结晶作用的进行,矿物的氧同位素变负 (图 6),而对应流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 基本保持不变,即不同程度重结晶的白云石其生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 是相同的,表明重结晶作用是在相对封

图6 固态重置前的四川盆地元坝气田和普光气田白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 与 $T_{\Delta 47}$ 关系Fig. 6 Relationship of $\delta^{18}\text{O}$ and $T_{\Delta 47}$ of dolostones experienced no solid-state reordering from the Yuanba and Puguang gas fields in the Sichuan Basin

闭的体系中进行。因此,重结晶白云石的生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 可以代表初始白云岩化流体的性质。这与该地区在飞仙关组末期发育区域性的膏盐岩层 (图 2),产生一个流体相对封闭的成岩体系是吻合的。因此,普光气田白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 主要分布在 0 ~ 2‰,元坝气田白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 主要在 0 ~ 4‰ (图 6),均重于晚二叠世—早三叠世海水的 $\delta^{18}\text{O}$ (- 2.2‰ ~ - 1.2‰)^[19]。

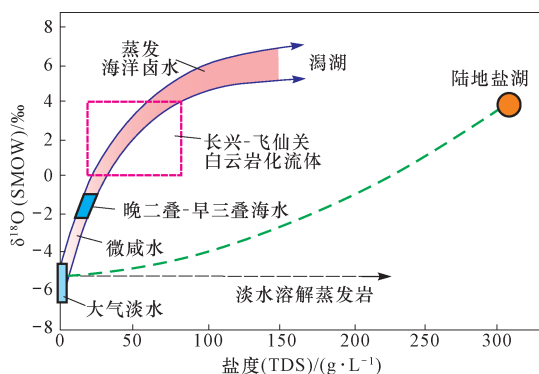


图7 不同流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 与川东北地区长兴-飞仙关组白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 分布

Fig. 7 Distribution of the $\delta^{18}\text{O}$ in the P_2c and T_1f dolomitizing fluids in northeastern Sichuan Basin

根据自然界中不同流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 分布,可知0~4‰的流体主要来源于蒸发的高盐度卤水(图7),这进一步从流体性质上确定了该地区的流体来源,支持了前人提出的卤水回流白云岩化模式。更为重要的是,西侧台地的元坝气田的白云岩化流体来源同样是蒸发卤水,但是长兴组-飞仙关组早期并没有同期的蒸发盐发育,仅在飞仙关组末期发育蒸发盐。因此,西侧台地的白云岩化流体应该主要来源于飞仙关组晚期的蒸发海水,并且西侧台地的长兴组白云岩要稍晚于东侧台地,这与元坝气田长兴组白云岩的平衡温度要高于东侧普光气田的认识高度吻合(图6)。至于飞仙关组末期的蒸发海水是如何进入长兴组并发生白云岩化,还需要结合地层格架和白云岩的分布特征,做进一步的研究。

5 结论

1) 白云石的团簇同位素温度($T_{\Delta 47}$)在白云化之后容易受到重结晶作用 and 高温固态重置的影响而发生改变。当地层的最大埋藏温度超过150℃,利用 $T_{\Delta 47}$ 来恢复白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$,必须考虑固态重置和重结晶作用的影响。

2) 普光气田和元坝气田长兴组-飞仙关组白云岩的 $T_{\Delta 47}$ 在70~130℃,是重结晶作用和固态重置之后的白云岩的视平衡温度。高温固态重置作用使得白云岩的平衡温度增加了30~35℃,经固态重置恢复之后的白云岩化流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 在0~4‰,重于同期海水的 $\delta^{18}\text{O}$,表明白云岩化流体应为高盐度的蒸发流体。

参考文献

[1] Warren J. Dolomite: Occurrence, evolution and economically impor-

tant associations[J]. Earth-Science Reviews, 2000, 52: 1-81.

- [2] Land L S. The application of stable isotopes to studies of the origin of dolomite and problems of diagenesis of clasticsediments[M]//Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, et al. Stable isotopes in sedimentary geology. Oklahoma: SEPM, 1983: 1-8.
- [3] Hecht L, Freiburger R, Gilg H A, et al. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: Genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany) [J]. Chemical Geology, 1999, 155: 115-130.
- [4] Wang G W, Li P P, Hao F, et al. Origin of dolomite in the third member of Feixianguan Formation (Lower Triassic) in the Jiannan area, Sichuan Basin, China [J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 63: 127-141.
- [5] Banerjee A, Slowakiewicz M, Majumder T, et al. A Palaeoproterozoic dolomite (Vempalle Formation, Cuddapah Basin, India) showing Phanerozoic-type dolomitisation [J]. Precambrian Research, 2019, 328: 9-26.
- [6] Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, et al. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments [J]. Geology, 2005, 33(4): 317-320.
- [7] Horita J. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water- CO_2 to elevated temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 129: 111-124.
- [8] Eiler J M, Schauble E. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in earth's atmosphere [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(23): 4767-4777.
- [9] 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.
- [10] Eiler J M. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 262: 309-327.
- [11] 唐茂, 赵辉, 刘耘. 天然气中甲烷和 CO_2 的二元同位素特征 [J]. 矿物学报, 2007, 27(3-4): 396-399.
- Tang Mao, Zhao Hui, Liu Yun. Characteristics of clumped isotopes of CH_4 and CO_2 in natural gases [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(3-4): 396-399.
- [12] 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——以塔里木盆地中下寒武统为例 [J]. 海相油气地质, 2017, 22(2): 1-7.
- 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.
- [13] 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.
- 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.
- [14] 熊中玉, 丁林, 谢静. 碳酸盐耦合同位素(Δ_{47})温度计及其在古高度重建中的应用 [J]. 科学通报, 2019, 64(16): 1722-1737.
- Xiong Zhongyu, Ding Lin, Xie Jing. Carbonate clumped isotope (Δ_{47}) thermometry and its application in paleoelevation reconstruction [J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(16): 1722-1737.
- [15] 李平平, 马倩倩, 邹华耀, 等. 团簇同位素的基本原理与地质应用 [J]. 古地理论, 2017, 19(4): 713-728.

- Li Pingping, Ma Qianqian, Zou Huayao, et al. Basic principle of clumped isotopes and geological applications[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2017, 19(4): 713–728.
- [16] 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.
- [17] 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: 265–268.
- [18] 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: 107–112.
- [19] Li P P, Zou H Y, Hao F, et al. Using clumped isotopes to determine the origin of the Middle Permian Qixia Formation dolostone, NW Sichuan Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122, 104660.
- [20] 刘嘉庆, 李忠, 颜梦柯, 等. 塔里木盆地塔中地区下奥陶统白云岩的成岩流体演化: 来自团簇同位素的证据[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(1): 68–82.
- Liu Jiaqing, Li Zhong, Yan Mengke, et al. Diagenetic fluid evolution of dolomite from the Lower Ordovician in Tazhong area, Tarim Basin: Clumped isotopic evidence[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(1): 68–82.
- [21] Dennis K J, Schrag D P. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 4110–4122.
- [22] Passey B H, Henkes G A. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 351–352: 223–236.
- [23] Stolper D A, Eiler J M. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples[J]. *American Journal of Science*, 2015, 315: 363–411.
- [24] Lloyd M K, Ryb U, Eiler J M. Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 242: 1–20.
- [25] 马永生, 蔡勋育, 李国雄. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律[J]. *地质学报*, 2005, 79(6): 858–865.
- Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Li Guoxiong. Basic characteristics and concentration of the Puguang gas field in the Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79(6): 858–865.
- [26] 郭彤彬. 元坝深层礁滩气田基本特征与成藏主控因素[J]. *天然气工业*, 2011, 31(10): 12–16.
- Guo Tonglou. Basic characteristics of deep reef-bank reservoirs and major controlling factors of gas pools in the Yuanba gas field[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31: 12–16.
- [27] 张学丰. 川东北地区飞仙关组储层形成与保存机理[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2009.
- Zhang Xuefeng. The reservoir formation and preservation of Lower Triassic Feixianguan Formation northeastern Sichuan Basin[J]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2009.
- [28] 郑荣才, 文华国, 郑超, 等. 川东北普光气田下三叠统飞仙关组白云岩成因——来自岩石结构与 Sr 同位素和 Sr 含量的证据[J]. *岩石学报*, 2009, 25(10): 2459–2468.
- Zheng Rongcai, Wen Huaguo, Zheng Chao, et al. Genesis of dolostone of the Feixianguan Formation, Lower Triassic in the NE Sichuan Basin: Evidence from rock texture and strontium content and isotopic composition[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(10): 2459–2468.
- [29] Jiang L, Cai C F, Worden R H, et al. Reflux dolomitization of the Upper Permian Changxing Formation and the Lower Triassic Feixianguan Formation, NE Sichuan Basin, China[J]. *Geofluids*, 2013, 13: 232–245.
- [30] 张建勇, 周进高, 潘立银, 等. 川东北地区孤立台地飞仙关组优质储层形成主控因素——大气淡水淋滤及渗透回流白云石化[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(1): 9–18.
- Zhang Jianyong, Zhou Jingao, Pan Liyin, et al. The main origins of high quality reservoir in Feixianguan Formation in northeast Sichuan Basin: Atmospheric water eluviation and seepage-reflux dolomitization[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(1): 9–18.
- [31] 何治亮, 马永生, 张军涛, 等. 中国的白云岩与白云岩储层: 分布、成因与控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(1): 1–14.
- He Zhiliang, Ma Yongsheng, Zhang Juntao, et al. Distribution, genetic mechanism and control factors of dolomite and dolomite reservoirs in China[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(1): 1–14.
- [32] 张建勇, 周进高, 郝毅, 等. 四川盆地环开江—梁平海槽长兴组—飞仙关组沉积模式[J]. *海相油气地质*, 2011, 16(3): 45–54.
- Zhang Jianyong, Zhou Jingao, Hao Yi, et al. A sedimentary model of Changxing and Feixianguan reservoirs around Kaijiang-Liangping trough in Sichuan Basin[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2011, 16(3): 45–54.
- [33] Hao F, Guo T L, Zhu Y M, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(5): 611–637.
- [34] Li P P, Hao F, Guo X S, et al. Processes involved in the origin and accumulation of hydrocarbon gases in the Yuanba gas field, Sichuan Basin, southwest China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 59: 150–165.
- [35] 王一刚, 陈盛吉, 徐世琦. 四川盆地古生界—上元古界天然气成藏条件及勘探技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 9–19.
- Wang Yigang, Chen Shengji, Xu Shiqi. The formation condition and the prospecting technology of the gas reservoir in Paleozoic and Upper Proterozoic in Sichuan Basin[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2001: 9–19.
- [36] 马永生, 牟传龙, 谭钦银, 等. 关于开江—梁平海槽的认识[J]. *石油与天然气地质*, 2006, 27(3): 326–330.
- Ma Yongsheng, Mou Chuanlong, Tan Qinyin, et al. A discussion on Kaijiang-Liangping ocean trough[J]. *Oil & Gas Geology*, 2006, 27(3): 326–330.
- [37] Winkelstern I Z, Kaczmarek S E, Lohmann K C, et al. Calibration of dolomite clumped isotope thermometry[J]. *Chemical Geology*, 2016, 443: 32–38.
- [38] Petersen S V, Defliese W F, Saenger C, et al. Effects of improved ^{17}O correction on interlaboratory agreement in clumped isotope calibrations, estimates of mineral-specific offsets, and temperature dependence of acid digestion fractionation[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2019, 20(7): 3495–3519.
- [39] Eagle R A, Schauble E A, Tripathi A K, et al. Body temperatures of modern and extinct vertebrates from ^{13}C – ^{18}O bond abundances in bioapatite[J]. *PNAS*, 2010, 107: 10377–10382.

- [40] Huntington K W, Eiler J M, Affek H P, et al. Methods and limitations of 'clumped' CO₂ isotope (Δ_{47}) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 44(9): 1318–1329.
- [41] Ryb U, Eiler J M. Oxygen isotope composition of the Phanerozoic ocean and a possible solution to the dolomite problem[J]. *PNAS*, 2018, 115(26): 6602–6607.
- [42] Bonifacie M, Calmels D, Eiler J M, et al. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350 °C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 200: 255–279.
- [43] Sun Y D, Joachimski M M, Wingnall P B, et al. Lethally hot temperatures during the early Triassic greenhouse[J]. *Science*, 2012, 338: 366–370.
- [44] 李开开, 张学丰, 贺训云, 等. 川东北飞仙关组白云岩化作用对鲕粒滩储层的孔隙改造效应[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(4): 706–718.
- Li Kaikai, Zhang Xuefeng, He Xunyun, et al. Modification of dolomitization on pores in oolitic shoal reservoirs of the Feixianguan Formation in the northeastern Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(4): 706–718.
- [45] 蒋裕强, 邓虹兵, 易娟子, 等. 开江—梁平海槽西侧飞仙关组不同类型鲕粒滩储层特征及其控制因素研究[J]. *特种油气藏*, 2020, 27(1): 17–24.
- Jiang Yuqiang, Deng Hongbing, Yi Juanzi, et al. Properties of different oolitic beach reservoirs in the Feixianguan Formation of Kaijiang-Liangping Trough[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2020, 27(1): 17–24.
- [46] 董庆民, 胡忠贵, 蔡家兰, 等. 层序地层与同位素地球化学响应特征及礁滩发育模式: 以川东城口—鄂西海槽边缘带长兴组为例[J]. *石油实验地质*, 2019, 41(2): 243–250.
- Dong Qingmin, Hu Zhonggui, Cai Jialan, et al. Sequence stratigraphy and isotope geochemical response and development pattern of reef and shoal: A case study of Changxing Formation in the marginal zone of Eastern Sichuan Chengkou-Western Hubei Oceanic Trough[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(2): 243–250.
- [47] 吴娜珠. 鄂西—渝东飞仙关组层序地层与滩体展布研究: 以建南及周缘地区飞仙关组三段为例[J]. *石油实验地质*, 2019, 41(4): 524–529.
- WU Nazhu. Sequence stratigraphy and reef beach distribution of Feixianguan Formation in western Hubei-eastern Chongqing area: A case study of the third member of Feixianguan Formation in Jiannan and adjacent area[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(4): 524–529.
- [48] 谢圣阳, 王兴志, 梅秋勇, 等. 宣汉—达县地区飞仙关组层序地层与颗粒滩特征[J]. *断块油气田*, 2018, 25(3): 310–315.
- Xie Shengyang, Wang Xingzhi, Mei Qiuyong, et al. Sequence stratigraphy and grain shoal characteristics of Feixianguan Formation in Xuanhan-Daxian zone[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2018, 25(3): 310–315.
- [49] 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.

(编辑 梁 慧)

(上接第660页)

- [26] 魏建新, 牟永光, 狄帮让. 三维地震物理模型的研究[J]. *石油地球物理勘探*, 2002, 37(6): 556–561.
- Wei Jianxin, Mou Yongguang, Di Bangrang. Study of 3-D seismic physical model[J]. *Oil Geophysical Prospecting*, 2002, 37(6): 556–561.
- [27] 曾富英, 杨威, 孙爱, 等. 四川盆地川中地区震旦系灯影组台地边缘相带地震识别及其分段特征[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(6): 1079–1086.
- Zeng Fuying, Yang Wei, Sun Ai, et al. Seismic recognition and zonation of the platform margin facies of the Sinian Dengying Formation in central Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(6): 1079–1086.
- [28] 常少英, 李昌, 陈娅娜, 等. 海相碳酸盐岩储层地震预测技术进展及应用实效[J]. *海相油气地质*, 2020, 25(1): 22–34.
- Chang Shaoying, Li Chang, Chen Yana, et al. Progress and application of seismic prediction technology for marine carbonate reservoir[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2020, 25(1): 22–34.
- [29] 李宗杰, 王鹏, 陈绪云, 等. 塔里木盆地顺南地区超深白云岩储层地震、地质综合预测[J]. *石油与天然气地质*, 2020, 41(1): 59–67.
- Li Zongjie, Wang Peng, Chen Xuyun, et al. Integrated seismic and geological prediction of ultra-deep dolomite reservoir in Shunnan area, Tarim Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2020, 41(1): 59–67.
- [30] 郭彤楼. 元坝气田成藏条件及勘探开发关键技术[J]. *石油学报*, 2019, 40(6): 748–760.
- Guo Tonglou. Gas accumulation conditions and key exploration & development technologies in Yuanba gas field[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2019, 40(6): 748–760.
- [31] 肖秋红, 李雷涛, 屈大鹏, 等. YB地区长兴组礁滩地震相精细刻画[J]. *石油物探*, 2012, 51(1): 98–103.
- Xiao QiuHong, Li Leitao, Qu Dapeng, et al. Fine description on the seismic facies of reef-beach reservoir in Changxing Formation, YB area[J]. *Geophysical Prospecting for Petroleum*, 2012, 51(1): 98–103.
- [32] 王银, 李文成, 陈会霞, 等. YB地区茅口组三段礁滩地震相精细刻画技术与应用[J]. *物探化探计算技术*, 2020, 42(6): 695–703.
- Wang Yin, Li Wencheng, Chen Huixia, et al. Fine characterization technology and application of reef-beach seismic facies in the third member of Maokou Formation in YB area[J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration*, 2020, 42(6): 695–703.
- [33] 苏建龙, 蒲勇, 缪志伟, 等. 元坝地区灯影组四段丘滩体相控储层预测[J]. *石油物探*, 2020, 59(4): 607–615.
- Su Jianlong, Pu Yong, Miao Zhiwei, et al. Facies-controlled reservoir prediction for the bioherm beach of the fourth member of Dengying Formation in the Yuanba area, China[J]. *Geophysical Prospecting for Petroleum*, 2020, 59(4): 607–615.

(编辑 梁 慧)