

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

刘嘉庆^{1,2}, 李忠^{1,2}, 颜梦珂^{1,2}, Peter K. Swart³, 杨柳⁴, 卢朝进^{3,5}

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 迈阿密大学 罗森斯蒂尔海洋与大气科学学院, 佛罗里达州 迈阿密 33149; 4. 中国石油 杭州地质研究院,
浙江 杭州 310023; 5. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

摘要:基于碳酸根中¹³C-¹⁸O键的相对丰度与温度的关系,碳酸盐团簇同位素(Δ_{47})具有独特的温度指示特征,而且不受碳酸盐沉淀时流体的化学和同位素组成的影响,是成岩流体研究中很好的温度指标。应用该指标可以更好地解决与温度相关的成岩流体来源及演化的问题。论文主要针对塔里木盆地塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩样品,在详细的岩矿观察基础上,选取了基质(孔隙发育处)、孔洞内充填物和裂缝内充填物进行了团簇同位素测试分析,解析了深层-超深层碳酸盐岩储层的流体性质、演化与其对储层发育的影响。测试结果表明,塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩主要经历了3期成岩流体改造:第一期流体为浅-中埋藏,为粉晶-细晶结构,团簇同位素形成温度 $T(\Delta_{47})$ 分布范围为69~94℃,流体氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_w$, SMOW)分布范围为+1.81‰~+5.19‰,为奥陶系改造海水;第二期流体为晚期深埋藏卤水,多表现为细晶与中-粗晶结构, $T(\Delta_{47})$ 为111~113℃, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW)值为+8.46‰~+8.95‰,指示进一步增加的水-岩相互作用;第三期为热流体, $T(\Delta_{47})$ 为130~147℃, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW)值为+7.93‰~+9.42‰,矿物氧同位素较第二期明显偏负,且鞍状白云石发育。孔洞和裂缝内充填碳酸盐岩的碳、氧同位素分布范围较宽, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB)值为-17.38‰~-5.84‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB)值为-3.57‰~-1.33‰,也揭示了多期次流体活动的叠加改造。岩心和显微观测结果显示,白云岩具有很好的储集空间,埋藏溶蚀作用和断裂带附近的热流体活动叠加是鹰山组白云岩储层发育的主要建设性成岩作用。

关键词:团簇同位素;碳酸盐;成岩流体;储层;白云岩;下奥陶统;塔中地区;塔里木盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Diagenetic fluid evolution of dolomite from the Lower Ordovician in Tazhong area, Tarim Basin: Clumped isotopic evidence

Liu Jiaqing^{1,2}, Li Zhong^{1,2}, Yan Mengke^{1,2}, Peter K. Swart³, Yang Liu⁴, Lu Chaojin^{3,5}

[1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Marine Geosciences, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, University of Miami, Miami, FL 33149, USA; 4. Hangzhou Research Institute of Geology, PetroChina, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 5. China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: Based on the relationship between the relative abundance of ¹³C and ¹⁸O bonds and temperature, carbonate clumped isotope (Δ_{47}) has the special characteristic of indicating temperature even in the absence of knowledge about the chemical and isotopic composition of the fluid from which the carbonates precipitated. This property hence makes the technique an excellent temperature proxy in the study of diagenetic fluids. As such, this study employs clumped isotopes to examine the origin of diagenetic fluids in deep and ultra-deep subsurface settings and we assess their impact on the development of reservoir quality. This study considers both the matrix and associated cements. Three episodes of diagenesis are revealed. In the first stage, the fluids formed in a shallow-to-medium burial environment and the matrix was altered to have a powder-crystal to finely-crystalline texture. The range of Δ_{47} derived temperatures ranges from 69 to 94℃, and the

收稿日期:2019-07-31;修订日期:2019-11-25。

第一作者简介:刘嘉庆(1984—),女,博士研究生、高级工程师,沉积学。E-mail:liujiaqing@mail.iggcas.ac.cn。

通讯作者简介:李忠(1964—),男,研究员、博士生导师,沉积学与盆地动力学。E-mail:lizhong@mail.iggcas.ac.cn。

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX05008-003)。

$\delta^{18}\text{O}_w$ values are from +1.81‰ to +5.19‰ SMOW. These data suggest that the fluid is modified seawater. The second diagenetic episode was influenced by a brine after the sequence was deeply-buried. Here, the matrix was altered to a medium-crystalline texture and the Δ_{47} derived temperatures range from 111 to 113°C, and the $\delta^{18}\text{O}_w$ values range from +8.46‰ to +8.95‰ SMOW, indicating that a substantial water-rock interaction occurred. The third diagenetic episode was induced by hydrothermal fluids, likely travelling along faults and fractures, which yielded abundant saddle dolomite. Here, Δ_{47} derived temperatures varies from 130 to 147°C and the $\delta^{18}\text{O}_w$ values from +7.93‰ to +9.42‰ SMOW. The vug- and vein-filling carbonates have a wide range of $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values span -17.38‰ to -5.84‰ VPDB, and the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values from 3.57‰ to -1.33‰ VPDB, indicating multiple stages of fluid modification. Both the cores and photomicrographs demonstrate excellent reservoir quality for the Lower Ordovician Tazhong dolomites.

Key words: clumped isotope, carbonate, diagenetic fluid, reservoir, dolomite, Lower Ordovician, Tazhong area, Tarim Basin

近十几年来随着质谱技术的发展,碳酸盐的多种同位素体系得到更精准的测量。团簇同位素在近十年来逐渐成为一种新型代用指标,因其具有独特指示温度的特性而在碳酸盐的研究中占有重要地位^[1]。团簇同位素是指自然出现的、包含2个或多个重同位素(稀有同位素)的同位素体^[2]。团簇同位素体的相对丰度非常低,但是具有非常独特的物理和化学性质。比如碳酸盐矿物中 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 的丰度对温度具有敏感性,而与矿物的全岩同位素以及矿物形成时期的流体性质无关,因此可以通过对碳酸盐晶格离子团中 ^{13}C 和 ^{18}O 相互成键程度的测量来获得矿物形成时的温度信息^[3-5],再利用矿物的氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$),根据传统的氧同位素温度计原理,可以进一步获得矿物的生长流体的氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_w$)。

团簇同位素主要应用在中古气候(温度)重建^[6-10]、古高度恢复^[11-14]、碳酸盐岩成岩作用研究^[15-21]以及甲烷成因分析^[22-23]等方面。在成岩作用研究方面,主要集中在两个方向:一是基于这些温度和流体信息进行成岩环境分析^[15-19,24];二是利用团簇同位素进行热历史恢复^[25-26]。

碳酸盐团簇同位素温度计的度量参数 Δ_{47} 定义为碳酸盐酸解生成的 CO_2 分子中质量数为47的分子丰度相对于随机状态下该分子丰度的差异程度^[5]。 $T(\Delta_{47})$ 是指由质量数 $^{47}\text{CO}_2$ 得出的 Δ_{47} 值所获取的温度。通过测矿物的 Δ_{47} 值获得矿物的成岩温度和古流体的氧同位素值,既弥补了传统的包裹体测温的缺陷,即随着地层到深层-超深层,包裹体易发生泄漏或再平衡,所测温度不能真实反映捕获温度,又克服了传统氧同位素温度计受生长流体的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值制约的局限性,为进行碳酸盐岩成岩环境分析提供新的证据支持。且前人研究表明,团簇同位素可以应用到古老样品分析中,如Bristow等^[15]通过对陡山沱组盖帽白云岩团簇同位素分

析认为同位素异常为热流体成因的结果,而非之前认为的甲烷氧化的产物。

由于国内目前可以进行团簇同位素测试的实验室并不多,团簇同位素技术研究和地质应用工作在国内开展得较少。目前研究集中在对该技术的方法介绍和理论研究^[27-29],碳酸盐 CO_2 的提取方法和团簇同位素的测试方法^[30],以及团簇同位素平衡的理论计算研究^[31-32]方面,而将其应用到地质实例的研究^[14,33-34]中较少。

本论文针对塔中地区下奥陶统典型白云岩样品进行了碳酸盐团簇同位素测试分析,以期获得相应矿物的生长温度、不同胶结期次的形成温度和流体的氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_w$),厘定成岩流体性质、来源,建立成岩流体演化路径,认识其对储集空间的建设/破坏作用,从而明确储层成因机制。

1 地质背景

塔里木盆地是一个具有大陆地壳、由前震旦系构成结晶基底、由不同时期不同属性的原型盆地叠置复合而成的多旋回性复合盆地^[35-36],可以分为“三隆四拗”的构造格局,即:中央隆起、塔北隆起、东南隆起及北部拗陷、西南拗陷、库车拗陷、东南拗陷。本次研究的塔中地区位于塔里木盆地中央隆起带中东段(图1),是塔里木盆地重要的油气勘探区。塔中隆起是一个寒武系-奥陶系巨型褶皱背斜基础上长期发育的继承性古隆起,形成于早奥陶世末,泥盆系沉积前基本定型^[35,37]。受多期构造活动影响,塔中地区断裂体系发育,主要发育3组断裂:晚奥陶世北西向逆冲断裂、志留纪-泥盆纪北东向走滑断裂和局部二叠纪张裂^[38-39],后期经历了多期构造-流体活动的叠加改造^[40]。

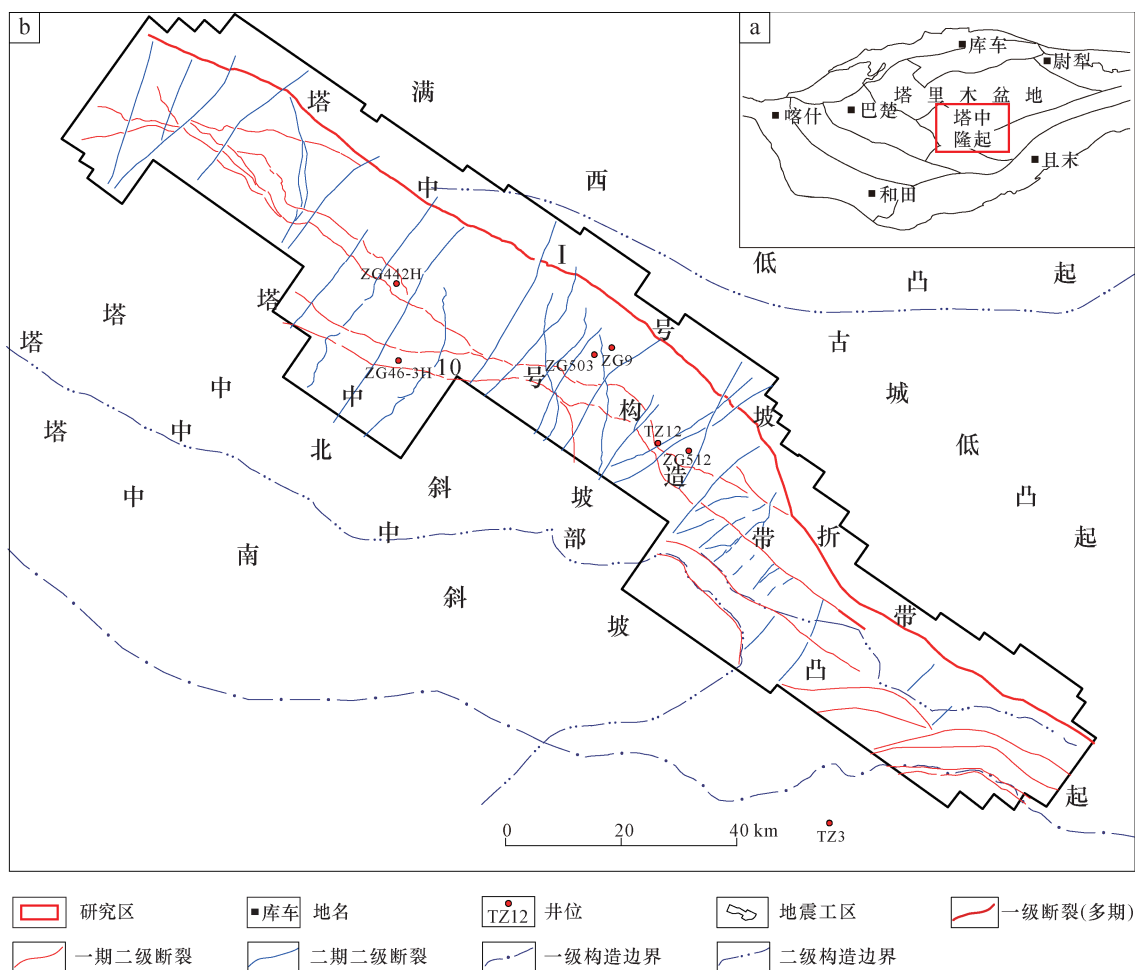


图1 研究区位置(a)和样品井分布(b)

Fig. 1 Location of the study area(a) and distribution of sampled wells(b)

塔里木盆地早奥陶世处于赤道附近,塔中在早、中奥陶世为碳酸盐岩台地。台地沉积范围广阔,从西向东依次发育局限海台地相、开阔海台地相、台地边缘相、斜坡相和盆地相^[41-42]。根据岩性特征,塔里木盆地地下奥陶统鹰山组可划分为4段,从下至上为灰云岩段、云灰岩段、纯灰岩段和颗粒灰岩段。鹰(山组)一段和鹰二上亚段以灰岩为主,从鹰二下亚段开始白云岩含量增多,到鹰三段和鹰四段为白云岩与灰岩互层段,且向下白云岩层段逐渐变厚(图2)。下奥陶统白云岩是塔里木盆地非常重要的勘探接替领域,但由于白云岩埋藏深度大,目前钻井取心资料较少,对于鹰山组白云岩储层成因认识仍存在较大争议^[43-54]。塔里木盆地地下奥陶统鹰山组白云岩是未来潜在的勘探领域,储层成因认识仍不清楚,这制约了该领域的进一步勘探。

2 实验方法

团簇同位素分析在美国迈阿密大学海洋与地球科学

学院稳定同位素实验室完成。选取了3口井10个样品,针对基质(孔隙发育)、孔洞内充填方解石和裂缝内充填方解石,所有分析样品均为微钻取样仪在薄片下钻取的粉末。为了获得纯净的 CO_2 用于团簇同位素分析,将10~15 mg样品溶解在104%磷酸中,反应时间约30~45 min;所得气体通过液氮和 -90°C 酒精在真空管线中通过一系列 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分离,并使气体通过PORAPAKTM过滤器转移以减少有机质污染;最终将获得的纯净 CO_2 气体冷冻到转移容器中,将气体导入MAT-253质谱仪中进行测试分析。具体提取流程参考文献[55]。

每个样品前处理约2 h,上机测试时间为3 h。团簇同位素测试过程中需要的标样包括方解石和气体 CO_2 。气体 CO_2 标样包括常温 25°C 下在密封容器内制备的水平衡气体与加热至 $1\,000^\circ\text{C}$ 的 CO_2 气体(heated gas)。方解石标样为ETH-1, ETH-2, ETH-3和ETH-4^[56-58]。标准样品主要用来构建 Δ_{47} 数据的绝对参考系(ARF)^[59-60],从而进行MAT-253质谱仪的非线性校正。

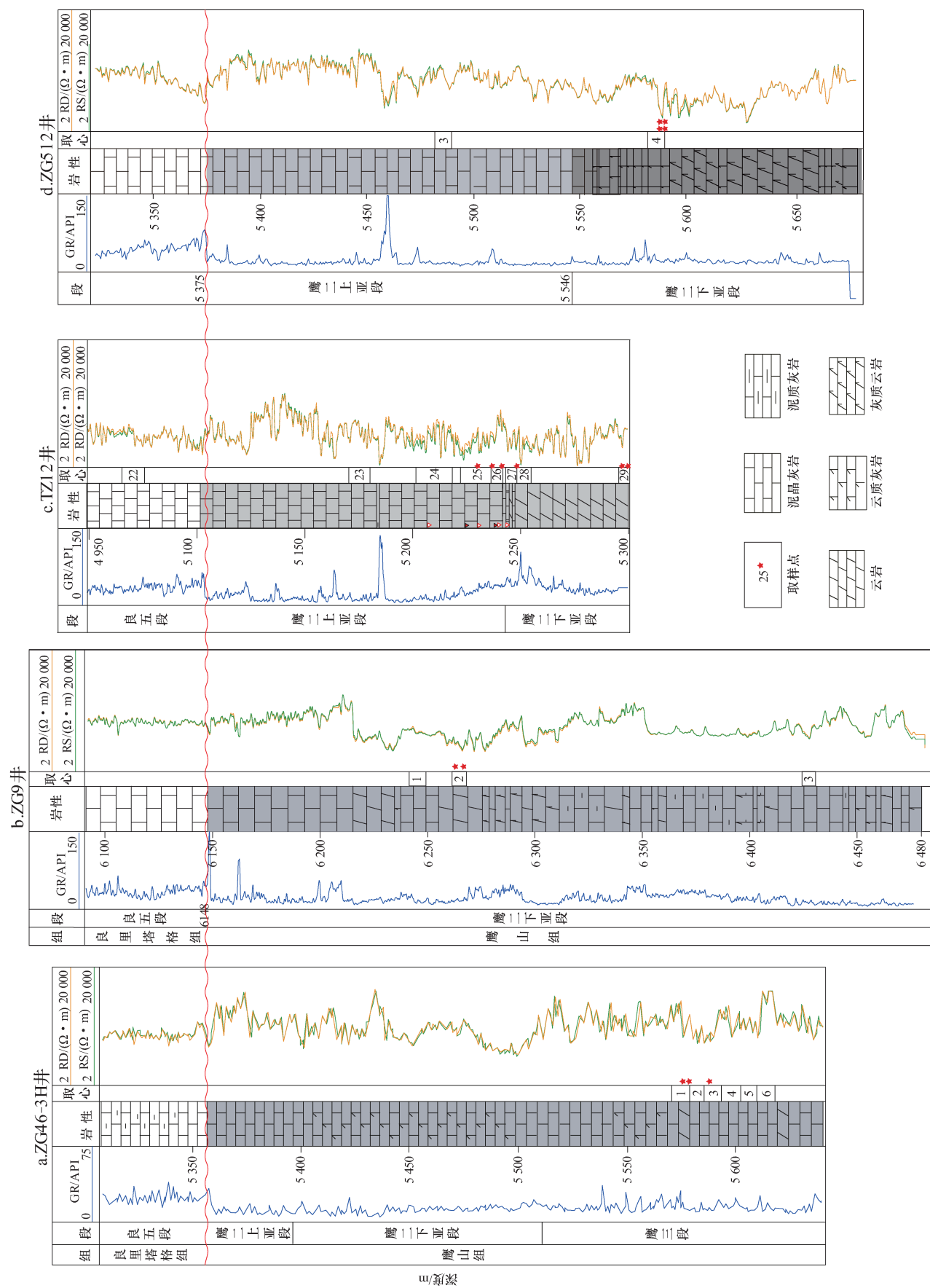


图2 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩分布对比
Fig. 2 Stratigraphic profile showing the distribution of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

同时,针对取自5口井的28个样品进行了传统的碳、氧稳定同位素测试,分析在中国科学院地质与地球物理研究稳定同位素实验室进行。按照测试要求,用牙钻采集样品粉末,在90℃高温中烘干样品10h;在300~350℃的真空中加热抽空2h,除去有机质;应用正磷酸法使样品在高真空条件下与100%的磷酸进行恒温反应;灰岩在 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (24h)进行充分反应;此后,将收集起来的 CO_2 气体送入MAT-251质谱仪测定碳、氧同位素组成,测试结果以PDB标准给出,单个测试结果重复精度高于0.08‰。

3 结果

3.1 样品岩石学特征

岩心以及薄片的镜下观察发现,塔中地区下奥陶统鹰山组在白云岩地层中普遍可见溶蚀作用,而与白云岩相邻的灰岩地层并未见到明显的溶蚀作用发生。在岩心尺度上,溶蚀以众多的针孔为特征,针孔密集发育部位则形成类似蜂窝状的溶蚀孔洞(图3a,b,e)。有的白云石被溶蚀而形成的不规则孔洞,部分孔洞直

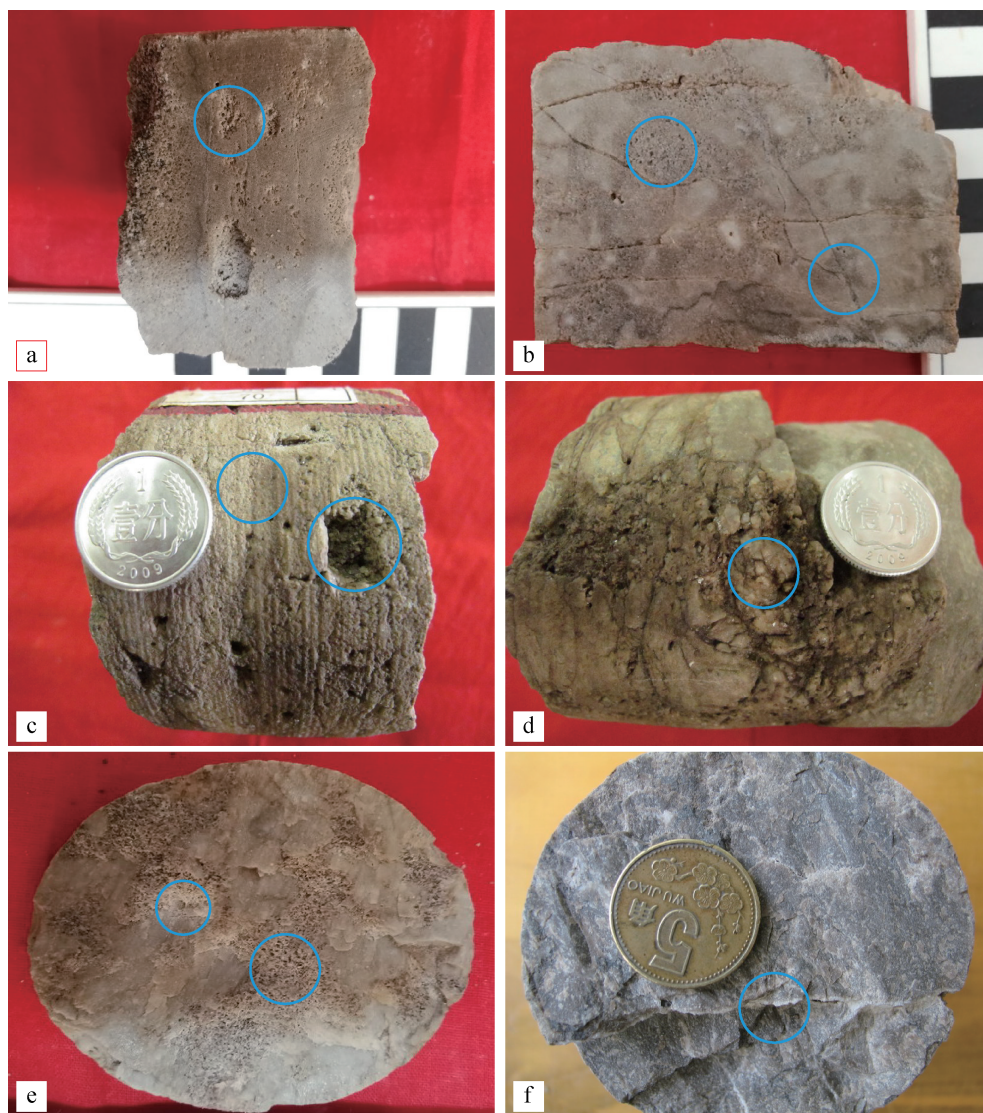


图3 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩宏观岩石学特征和团簇同位素测试分析位置

Fig. 3 Petrological characteristics of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area, and location of clumped isotope tests

a. 样品 ZG9-2, 细晶白云岩, 针孔-蜂窝孔大量发育, 埋深 6 261.62 m; b. 样品 ZG512-5, 粉晶、中-细晶云岩, 孔隙优选发育在中-细晶云岩中, 多组细裂缝发育, 内方解石半充填, 埋深 5 587.94 m; c. 样品 ZG512-6, 中-粗晶云岩, 溶蚀孔洞发育, 埋深 5 588.51 m; d. 样品 ZG512-7, 粉-细晶云岩, 孔洞内白云石充填, 埋深 5 589.66 m; e. 样品 ZG512-8, 粉-细晶云岩, 孔隙发育, 埋深 5 589.77 m; f. 样品 TZ12-3, 粉晶白云岩, 细裂缝内白云石半充填, 见沥青充注, 埋深 5 297.90 m

(蓝色圆圈为团簇同位素测试分析点的位置。)

径达到1~7 cm(图3c,d)。岩心上裂缝发育,内部方解石半充填,且多见沥青充注(图3b,f)。

通过薄片的镜下观察发现,鹰山组白云岩可以划分为泥-粉晶、细晶、中晶、粗晶和鞍状5种白云岩:1)泥-粉晶白云岩晶粒粒径小于100 μm ,自形-半自形晶,晶间有少量粘土矿物(图4b,f);2)细晶白云岩平均晶粒粒径约为100~250 μm ,以自形-半自形晶为主,少量呈致密他形镶嵌,具残留结构,局部层段晶间溶孔发育;3)中晶白云岩晶粒粒径约为250~500 μm ,以自形-半自形晶为主,紧密镶嵌,局部层段晶间(溶)孔极为发育(图4a,b);4)粗晶白云岩晶粒粒径大于

500 μm ,半自形-他形晶,紧密镶嵌,多具残留颗粒结构,局部层段晶间孔极为发育(图4a);5)鞍状白云石晶粒较大,晶面弯曲,具有波状消光,产出于白云石的裂隙和溶孔中(图4c,d)。

目前所观察的钻井中白云岩的溶蚀作用具有明显的结构选择性,更倾向于在岩石中相对较粗的部分发生溶蚀,晶粒较细的白云岩溶蚀作用微弱或者未见溶蚀(图4b)。中-粗晶白云岩,白云石多为半自形-他形晶,晶体内部可见残留原岩亮晶颗粒结构(图4a,b),说明原岩为滩相颗粒灰岩,交代特征清楚,呈镶嵌状,晶形扭曲,晶间孔和晶间溶孔发育。溶孔内有沥青充

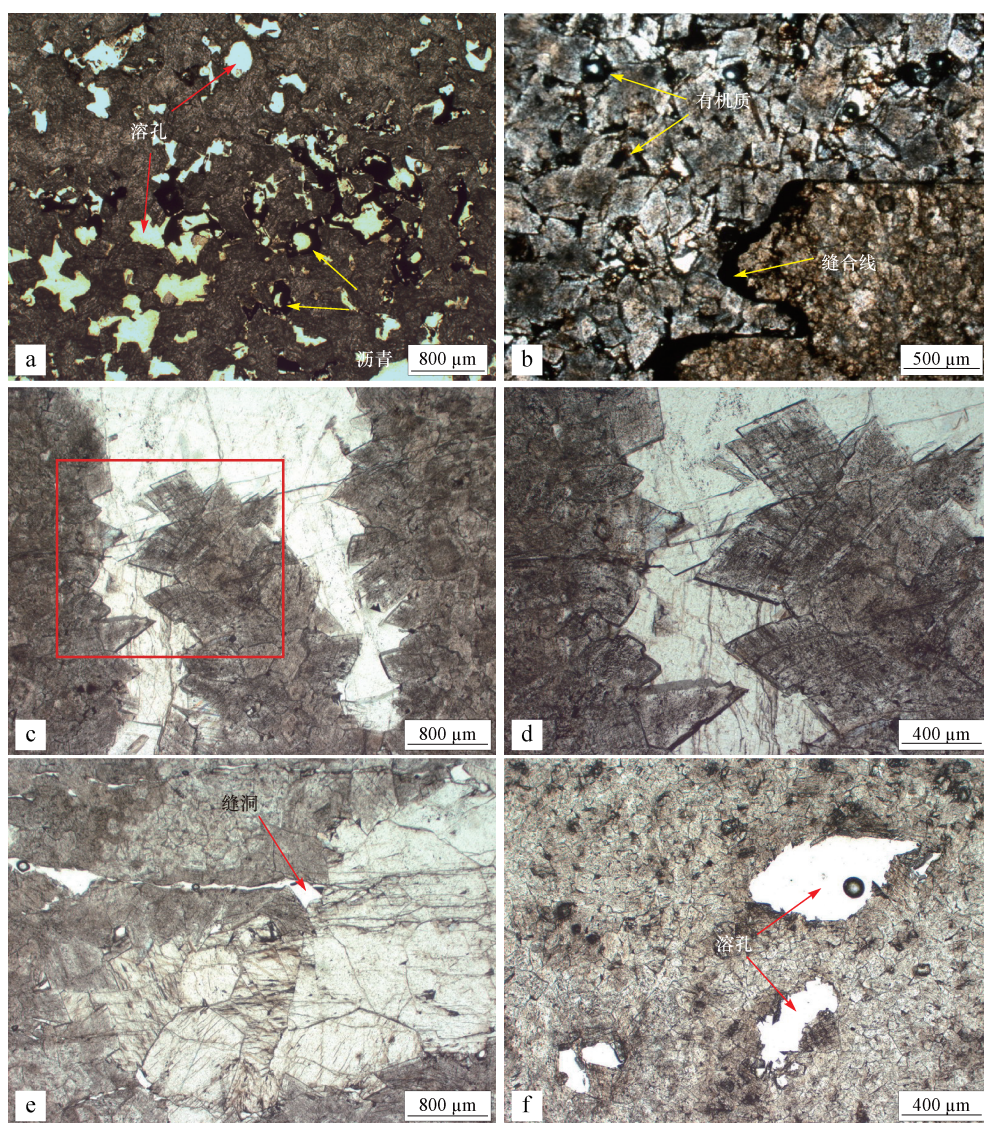


图4 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩显微镜下微观特征

Fig. 4 Photomicrographs of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

a. 样品 ZG9-2, 中-粗晶白云岩, 自形程度差, 溶孔大量发育, 内有烃类和沥青充注, 埋深 6 261.62 m; b. 样品 ZG9-8, 左侧为中-细晶云岩, 溶蚀孔隙发育, 内见有机质, 右侧为粉晶云岩, 致密, 两者中间缝合线发育, 内有机质充注, 埋深 6 267.90 m; c. 样品 ZG512-5, 粉晶、中-细晶云岩, 缝洞内鞍状白云石发育, 鞍状白云石后方解石充填, 埋深 5 587.94 m; d. 图 c 中红色框区域的放大; e. 样品 ZG512-6, 中-粗晶云岩, 缝洞发育, 内方解石充填, 埋深 5 588.51 m; f. 样品 ZG512-7, 粉-细晶云岩, 自形程度差, 溶蚀孔洞发育, 埋深 5 589.66 m

注(图4a,b),说明白云石溶蚀后发生了油气充注。在中-粗晶白云石中针孔密集发育;而粉-细晶白云石较为致密,孔隙不发育(图3b,e)。大的溶蚀缝洞内方解石充填(图4e)。

扫描电镜背散射图像显示,细晶白云岩中发育大量晶间溶蚀孔隙,见港湾状溶蚀边及溶蚀残余白云石(图5a,b)。溶孔内经常充填方解石,且有方解石溶解迹象(图5c)。部分孔隙白云石充填物后期又被方解石交代,发生去云化作用(图5c,d)。

塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩地层至少经历了以下几个阶段的成岩变化:1)由早期较细的白云岩改造成相对较粗的白云岩;2)第一期溶蚀孔形成;3)第

一期溶蚀孔被方解石充填;4)第二期溶蚀作用发生,对白云岩及第一期溶孔中的方解石产生溶蚀,形成第二期溶孔;5)有机质注入孔隙。

3.2 团簇同位素结果

基质白云石(孔隙发育)的 Δ_{47} 值介于 $0.513\text{‰} \sim 0.581\text{‰}$ (平均值为 0.536‰ ,样品数 $n=5$),形成温度 $T(\Delta_{47})$ 为 $71 \sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (平均值为 $99\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n=5$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB)值分布范围为 $-2.10\text{‰} \sim 0.88\text{‰}$ (平均值为 0.58‰ , $n=5$),碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB)值分布范围为 $-9.28\text{‰} \sim -3.73\text{‰}$ (平均值为 -5.69‰ , $n=5$),流体 $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW)值分布范围为 $+1.81\text{‰} \sim +8.95\text{‰}$

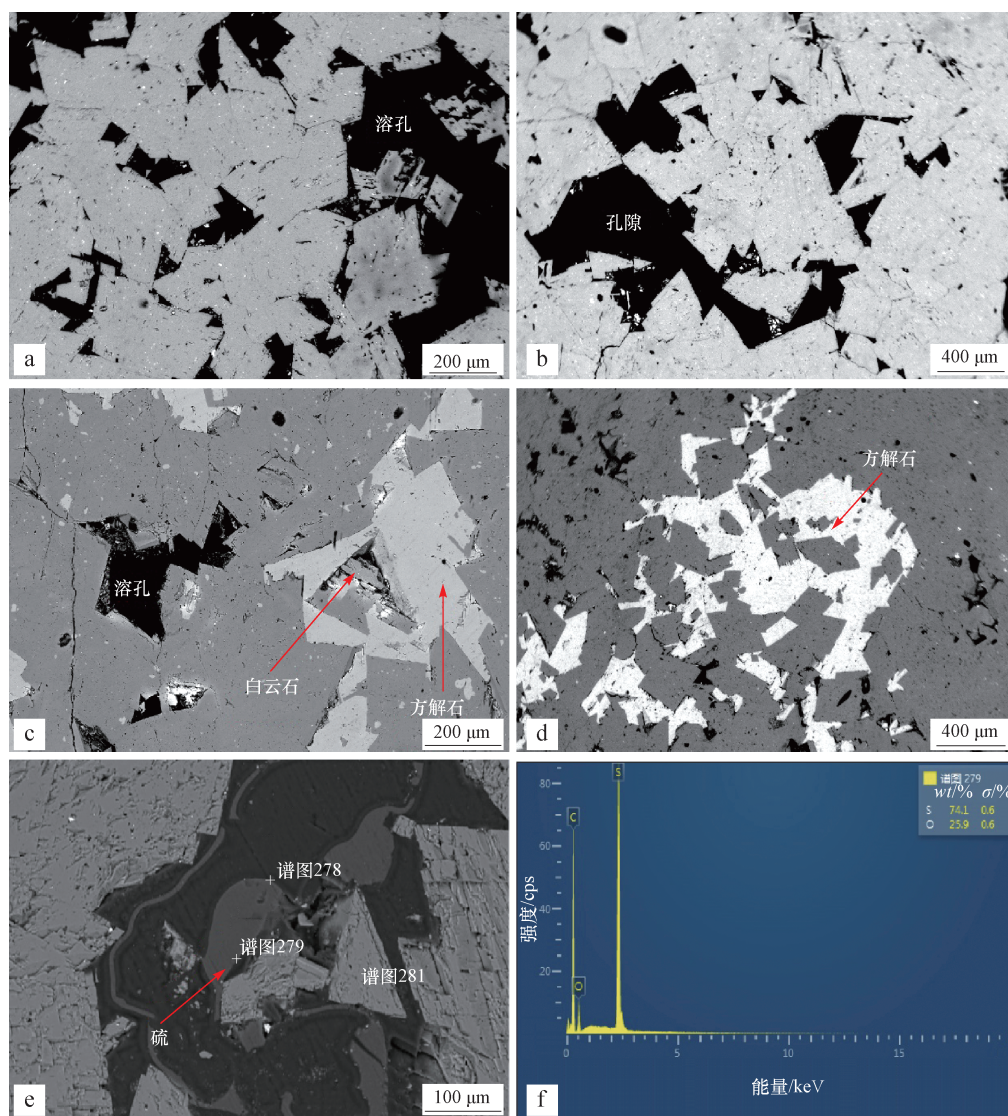


图5 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩扫描电镜背散射下微观特征

Fig. 5 Back-scattered-electron images of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

a,b. 样品 ZG9-8, 中晶白云岩, 白云石溶孔发育, 埋深 6 267.90 m; c. 样品 ZG46-3H-6, 细晶白云岩, 孔隙发育, 部分孔内方解石充填, 去云化作用, 埋深 5 595.90 m; d. 样品 TZ12-3, 粉晶白云岩, 多数孔隙被方解石充填, 埋深 5 297.90 m; e. 样品 ZG9-7, 细晶云岩, 孔隙内方解石充填, 埋深 6 262.20 m; f. 图 e 中硫的能谱

(平均值为 $+5.36\text{‰}$, $n=5$); 孔洞内充填碳酸盐的 Δ_{47} 值介于 $0.472\text{‰} \sim 0.573\text{‰}$, $T(\Delta_{47})$ 为 $75 \sim 147\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-2.31\text{‰} \sim -1.69\text{‰}$, 碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-12.01\text{‰} \sim -3.32\text{‰}$, 流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ (SMOW) 值范围为 $+4.79\text{‰} \sim +8.80\text{‰}$; 裂缝内充填碳

酸盐的 Δ_{47} 值介于 $0.488\text{‰} \sim 0.585\text{‰}$, $T(\Delta_{47})$ 为 $69 \sim 133\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-3.20\text{‰} \sim -1.35\text{‰}$, 碳酸盐 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-9.10\text{‰} \sim -3.13\text{‰}$, 流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ (SMOW) 值范围为 $+4.04\text{‰} \sim +9.42\text{‰}$ 。分析结果详见图 6 和表 1。

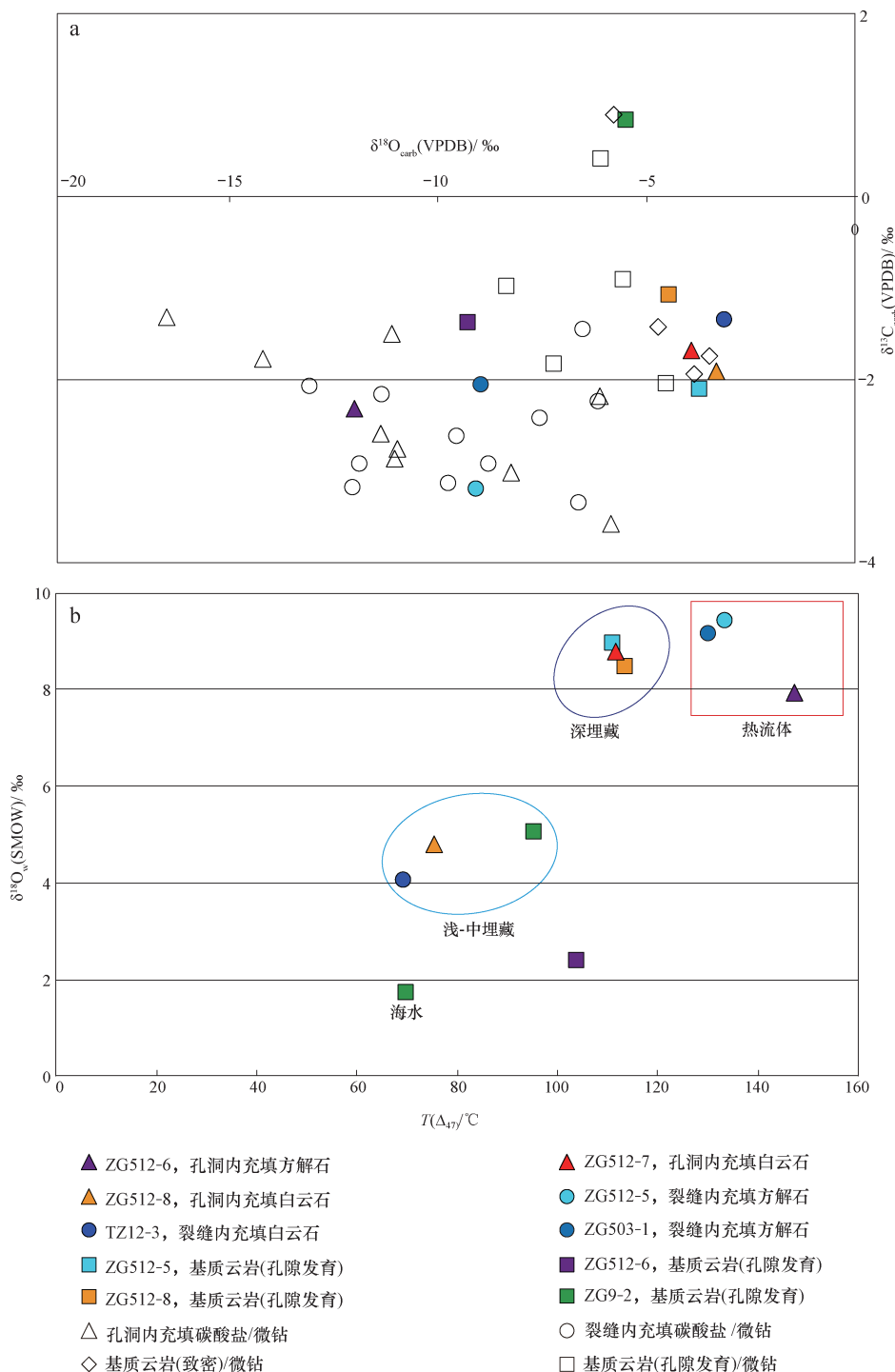


图 6 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩团簇同位素数据

Fig. 6 Data of the clumped isotopes of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

a. 矿物碳、氧同位素值分布, 其中黑色部分为微钻取样传统方法所测碳、氧同位素值, 彩色部分为团簇同位素测试数据;

b. 团簇同位素形成温度 $T(\Delta_{47})$ 与古流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ 值的关系

表1 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩团簇同位素分析结果

Table 1 Clumped isotopic data of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

井号	样品号	深度/m	岩石类型	产状	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)/‰	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)/‰	Δ_{47} / ‰	$\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW)/‰	$T/^\circ\text{C}$
ZG9	ZG9-2	6 261.62	中-粗晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	0.88	-5.39	0.542	5.19	94
					0.77	-5.59	0.581	1.81	71
					0.83	-5.49	0.562	3.50	83
ZG512	ZG512-5	5 587.94	粉晶中-细晶云岩	基质白云石(孔隙发育)	-2.10	-3.73	0.516	8.95	111
				裂缝内充填方解石	-3.20	-9.10	0.488	9.42	133
ZG512	ZG512-6	5 588.51	中-粗晶云岩	基质白云石(孔隙发育)	-1.39	-9.28	0.527	2.39	104
				孔洞内充填方解石	-2.31	-12.01	0.472	7.93	147
ZG512	ZG512-7	5 589.66	粉-细晶云岩	孔洞内充填白云石	-1.69	-3.93	0.515	8.80	112
ZG512	ZG512-8	5 589.77	粉-细晶云岩	基质白云石(孔隙发育)	-1.07	-4.44	0.513	8.46	113
				孔洞内充填白云石	-1.91	-3.32	0.573	4.79	75
ZG503	ZG503-1	6 060.40	灰质云岩	裂缝内充填方解石	-2.04	-9.03	0.492	9.13	130
TZ12	TZ12-3	5 297.90	粉晶白云岩	裂缝内充填方解石	-1.35	-3.13	0.585	4.04	69

其中, Δ_{47} 值转换为形成温度使用 Staudigel 等^[61] 的公式(1); $\delta^{18}\text{O}_w$ 值根据 Horita 等^[62] 建立的公式(2) 和公式(3), 利用碳酸盐的形成温度和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 值, 得到白云石的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值。

$$\Delta_{47} = \frac{0.040\,0(\pm 0.001\,3) \times 10^6}{T^2} + 0.245(\pm 0.014) \quad (1)$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{dolomite-water}} = 3.140(\pm 0.022) \frac{10^6}{T^2} - 3.14(\pm 0.11) \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{dolomite-water}} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}} + 1\,000}{\delta^{18}\text{O}_w + 1\,000} \quad (3)$$

式中: Δ_{47} 为碳酸盐团簇同位素值, ‰; T 为碳酸盐的形成温度, K, $T = T(\Delta_{47})(^\circ\text{C}) + 273.15$; $\alpha_{\text{dolomite-water}}$ 为氧同位素分馏系数, 无量纲; $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 为碳酸盐氧同位素值, ‰; $\delta^{18}\text{O}_w$ 为流体氧同位素值, ‰。

3.3 传统碳、氧同位素

基质白云石(致密)的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值分布范围为 $-5.80\text{‰} \sim -3.50\text{‰}$ (平均值为 -4.47‰ , $n=4$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值分布范围为 $-1.93\text{‰} \sim 0.89\text{‰}$ (平均值为 -1.05‰ , $n=4$); 基质白云石(孔隙发育)的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-8.37\text{‰} \sim -4.51\text{‰}$ (平均值为 -6.35‰ , $n=5$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-2.04\text{‰} \sim 0.40\text{‰}$ (平均值为 -1.07‰ , $n=5$); 孔洞内充填碳酸盐胶结物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-17.38\text{‰} \sim 5.84\text{‰}$ (平均值为 -10.71‰ , $n=9$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-3.57\text{‰} \sim -1.33\text{‰}$ (平均值为 -2.40‰ , $n=9$); 裂缝内充填碳酸盐胶结物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为

$-13.07\text{‰} \sim -6.14\text{‰}$ (平均值为 -9.39‰ , $n=11$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值范围为 $-3.35\text{‰} \sim -1.46\text{‰}$ (平均值为 -2.59‰ , $n=11$)。分析结果详见表2和图6。

4 讨论

4.1 重排

对于古老碳酸盐岩样品, 碳酸盐矿物在后期高温过程中, $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ 键可能发生固态重排, 从而导致根据 Δ_{47} 值获得的形成温度 $T(\Delta_{47})$ 和沉淀流体的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值不能代表矿物原始生长时期的信息, 制约了经历深埋藏演化的碳酸盐岩早期成岩流体的恢复^[63-64]。前人研究表明, 对于温度小于 300°C 的白云岩样品能够抵抗固态键的重排^[65]。结合区域埋藏史曲线(图7), 研究区下奥陶统鹰山组经历的最大埋深时温度为 140°C , 该温度远低于白云石发生重排的温度。此外, 由于 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值依赖于温度, 重排会引起温度和 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值之间的正相关性, 而研究区样品团簇同位素 Δ_{47} 值获得的 $T(\Delta_{47})$ 和 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值之间没有明显相关性(图6), 这也进一步说明测试的数据可以记录当时的成岩流体信息。

方解石抵抗重排温度比白云石低, 为 100°C ^[64]。判断其是否重排有两个指标: 一是看样品随着深度变化温度是否增加; 二是样品团簇温度和其他地化参数(矿物碳、氧同位素和微量元素等)之间有无相关性。本次团簇同位素测试的方解石样品的深度分别为 5 587.94, 5 588.51 和 6 060.40 m, 对应的温度分别为 133, 147 和 130°C , 并未呈现温度随深度增加而增加的趋势。且团簇温度和矿物碳、氧同位素之间存在一

表 2 塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩碳、氧同位素测试结果

Table 2 Carbon and oxygen isotopic data of dolomite from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

井号	深度/m	岩石类型	产状	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB)/‰	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB)/‰
ZG442H	5 555.86	粉-细晶云岩	孔洞内充填方解石	-2.19	-6.12
TZ12	5 299.00	细晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	-0.91	-5.55
TZ12	5 299.00	泥-粉晶云岩	基质白云石(致密)	-1.74	-3.50
TZ12	5 248.02	泥-粉晶云岩	基质白云石(致密)	-1.42	-4.74
TZ12	5 248.02	粉晶白云岩	孔洞内充填方解石	-1.51	-11.13
TZ12	5 241.65	细晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	-1.00	-8.37
TZ12	5 237.40	粗晶白云岩	孔洞内充填白云石	-1.33	-17.38
TZ12	5 232.20	粉晶白云岩	孔洞内充填方解石	-1.78	-14.21
TZ3	3 770.03	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.62	-9.55
TZ3	3 761.97	白云岩	裂缝内充填方解石	-3.35	-6.62
TZ3	3 761.97	白云岩	裂缝内充填方解石	-1.46	-6.54
TZ3	3 761.74	白云岩	孔洞内充填方解石	-2.77	-10.98
TZ3	3 761.74	白云岩	孔洞内充填方解石	-2.60	-11.38
TZ3	4 222.08	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.93	-11.89
TZ3	4 222.08	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.08	-13.07
TZ3	4 205.65	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.93	-8.77
TZ3	4 200.00	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.42	-7.56
TZ3	4 192.92	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.18	-11.36
TZ3	4 069.40	细晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	-2.04	-4.51
TZ3	4 069.40	泥晶白云岩	泥晶白云石	-1.93	-3.86
TZ3	4 066.40	白云岩	裂缝内充填方解石	-3.14	-9.75
TZ3	4 021.70	白云岩	孔洞内充填方解石	-3.01	-8.26
TZ3	3 966.33	白云岩	裂缝内充填方解石	-2.24	-6.14
TZ3	3 966.33	白云岩	裂缝内充填方解石	-3.18	-12.05
ZG46-3H	5 584.50	粉-细晶白云岩	孔洞内充填方解石	-3.57	-5.84
ZG46-3H	5 589.27	球粒白云岩	孔洞内充填方解石	-2.87	-11.06
ZG46-3H	5 582.53	粉-细晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	-1.83	-7.22
ZG9	6 267.90	中-细晶白云岩	基质白云石(孔隙发育)	0.40	-6.10
ZG9	6 267.90	中-细晶白云岩	基质白云石(致密)	0.89	-5.80

定相关性,亦说明方解石数据没有受到重排影响,因此其数据记录可以代表当时成岩流体信息。

4.2 流体性质及演化

Veizer 等^[66]通过统计全球的实验数据认为,早奥陶世海相碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值为 $-8\text{‰} \sim -6\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值为 $-2\text{‰} \sim 0$ 。Henkes 等^[10]通过团簇同位素恢复的早奥陶世全球海水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$ (SMOW) 值在 $-2\text{‰} \sim +2\text{‰}$ 。碳酸盐氧同位素组成既受碳酸盐沉淀时水体氧同位素组成的影响,又受温度的控制^[67],这使得基于矿物的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ 分析流体性质时具有多解性。碳酸盐的孔洞和裂缝内充填碳酸盐的碳、氧同位素分布范围较宽, $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值为 $-17.38\text{‰} \sim -5.84\text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (VPDB) 值为 $-3.57\text{‰} \sim -1.33\text{‰}$, 揭示了多期次流体活动的叠加改造。

团簇同位素研究结果显示,云岩全岩形成温度

$T(\Delta_{47})$ 在 $71 \sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$, 流体氧同位素 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$, SMOW) 值的分布范围为 $+1.81\text{‰} \sim +8.95\text{‰}$ 。其中,样品 ZG9-2 温度为 $71\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ (SMOW) 值为 $+1.81\text{‰}$, 与海水值接近,可能为海水成因。其他全岩样品 $T(\Delta_{47})$ 为 $94 \sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ (SMOW) 值分布在 $+5.19\text{‰} \sim +8.95\text{‰}$, 为埋藏环境卤水流体。岩矿分析和背散射扫描电镜分析显示,白云岩部分发育有交代作用(图 5c, d),这也解释了全岩具有比较高的温度。样品 ZG512-6 孔隙发育处的基质云岩表现为异常趋势,其温度值较高,但是 $\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$ 值却变小,可能反应为高的水/岩比开放体系(例如,流体缓冲)或者混入了 ^{18}O 亏损的大气水。胶结物沉淀在可能有大气淡水流体参与的埋藏环境中,也可能发生在抬升过程中。碳酸盐碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值普遍偏负,指示可能受到大气水影响。

孔洞内充填物和裂缝内充填物分析结果揭示了 3 期流体活动。第一期流体的 $T(\Delta_{47})$ 分布范围为 $69 \sim$

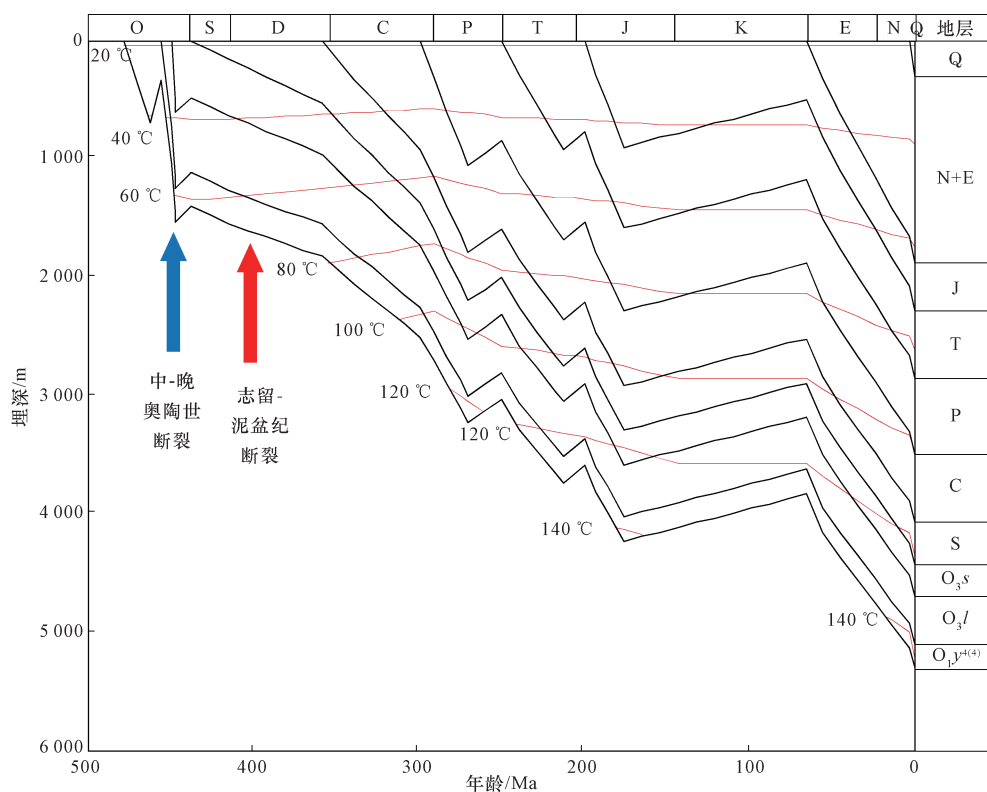


图7 塔中地区TZ12井埋藏史曲线

Fig. 7 Burial history diagrams of Well TZ12 in Tazhong area

94 °C, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值分布范围为 +1.81‰ ~ +5.19‰, 流体形成在低-中等的温度, 其 $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值总体高于当时海水的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值, 反映为浅-中埋藏环境下改造的海水。

第二期流体的 $T(\Delta_{47})$ 为 111 ~ 113 °C, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值为 +8.46‰ ~ +8.95‰。与第一期流体相比, 第二期流体展示了更高的温度和更富集的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 。从第一期流体的中-低温、低 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值到第二期流体升高的温度和高 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值, 很可能反映了深埋过程中矿物的重结晶作用。这些埋藏环境表现特征为随着低的水/岩比 (W/R), 由于水-岩相互作用, 流体的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值增加^[68]。有机质成岩过程中释放的有机酸是一种重要的溶蚀性流体。塔中地区白云岩中普遍可见白云岩溶孔内和缝合线内充填沥青等有机质 (图 4b), 因此伴随生、排烃的有机酸可能是溶孔形成的一种流体来源。此外, 在 ZG9 井中可见硫充填于溶蚀孔内 (图 5e, f), 硫的发育可能暗示了硫酸盐热化学还原作用 (TSR) 是存在的。较低的碳同位素值说明, 这期流体活动可能与 TSR 作用有关。前人研究表明, 在 ZG9 井区附近可能发生 TSR 作用^[51, 69], 发生 TSR 作用的白云岩井段储层物性较好, 对深埋储层的改善具有促进作用。

第三期流体裂缝内和孔洞内充填方解石的 $T(\Delta_{47})$

为 130 ~ 147 °C, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值为 +7.93‰ ~ +9.42‰, 为高温热卤水。测试分析的 ZG512 和 ZG503 井位于志留纪-泥盆纪北东向走滑断裂带附近 (图 1), 根据埋藏史曲线 (图 7), 这期断裂活动时地温低于 80 °C, 而断裂内充填物的团簇同位素 $T(\Delta_{47})$ 大于 130 °C。根据定义, 热流体是指其形成的流体温度明显高于环境流体温度 (至少 >5 °C) 的外部流体^[70], 因此推测该期流体活动受到了热流体活动的影响。该期流体活动沿着断裂发育, 且伴随鞍状白云石发育, 如 ZG512 井白云岩中发育鞍状白云石, 并且鞍状白云石以孔洞充填物产出 (图 4c, d)。前人研究表明, 鞍状白云石多形成于温度高的热流体环境中^[71-72], 被普遍认为是热流体作用的标型矿物。研究区鞍状白云石发育并多在北东向断裂带附近。

第三期流体 $T(\Delta_{47})$ 比第二期流体高 20 ~ 30 °C, 虽然第三期流体氧同位素与第二期流体氧同位素接近, 但是第三期流体的矿物氧同位素明显偏负 (图 6a)。且流体包裹体分析显示, 裂缝内充填方解石与白云石相比, 具有更高的温度 (120 ~ 150 °C) 和盐度 (NaCl 重量百分数为 17.5% ~ 25.0%)^[51]。结合前人研究发现, 热流体活动在塔中地区发育^[40, 48-50], 综合分析认为第三期流体可能为热流体活动。样品 ZG512-6 孔洞内

充填方解石 $T(\Delta_{47})$ 为 $147\text{ }^{\circ}\text{C}$, 大于地层经历最大埋深时温度 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$), 因此亦反映可能受到了热流体活动影响。

因此,早期白云岩在深埋藏过程中受埋藏重结晶和构造-热流体白云石化的影响,形成细晶-粗晶他形白云岩和缝洞鞍状白云石充填物,该阶段白云石化流体主要来自于地层内封存的海源流体,部分来自于深部热流体。

4.3 对储层影响

塔中地区下奥陶统鹰山组随着地层埋深增加,白云石含量增多,从鹰二下亚段云质含量的 40% ,到鹰三段云质含量可到 95% 。显微结构与岩石物性分析表明,这种过渡岩类中经过埋藏溶蚀和热流体活动改造的云岩储层物性明显变好。以 ZG442H 井为例,与成岩改造较弱的云岩和相邻灰岩段相比,其云岩储层孔隙度可以增加 4% (图 8)。

岩心和薄片观察分析表明,塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩发育厚层白云岩及优质储层,储集空间主要为白云石晶间溶孔和溶蚀孔洞。白云岩的溶蚀作用存在多期性。从目前的分析看,至少存在两期溶蚀作用,形成两期溶蚀孔隙。其中,第一期溶孔普遍被方解石胶结物完全充填;而第二期溶蚀作用不仅在白云石晶体间形成新的溶蚀孔,也对第一期溶孔内充填的方解石发生了溶蚀(图 5c),第二期溶蚀作用形成的溶蚀孔普遍保存较好,并且普遍可见沥青质对溶孔的充填(图 4a,b)。前人的研究表明,油气的充注对于胶结作用具有一定的抑制作用,第二期溶孔内的沥青质充填

可能也是孔隙保存下来的重要原因之一。因此,塔中地区下奥陶统鹰山组白云岩溶蚀孔洞型储层主要为早期孔隙经历埋藏溶蚀作用形成,局部叠加热流体活动改造。埋藏溶蚀作用和断裂带附近的热流体活动叠加是鹰山组白云岩储层发育的主要建设性成岩作用。

5 结论

1) 塔中地区下奥陶统鹰山组主要发育粉晶、细晶、中晶、粗晶和鞍状 5 种白云岩。结合岩石学和团簇同位素体数据,孔隙发育处的粉-细晶云岩形成于浅-深埋藏环境,形成温度 $T(\Delta_{47})$ 为 $71\sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值分布范围为 $+1.81\text{‰}\sim +8.95\text{‰}$, 成岩流体为海水-卤水;孔洞内的胶结物为细-中晶、粗晶白云石,局部为鞍状白云石, $T(\Delta_{47})$ 范围较大 ($75\sim 147\text{ }^{\circ}\text{C}$), 形成于浅-中埋藏和深埋藏环境, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值为 $+4.79\text{‰}\sim +8.80\text{‰}$, 主要来源于孔隙内的残余海水,局部可能受到热流体改造;裂缝内的胶结物主要为细-中晶和鞍状白云石, $T(\Delta_{47})$ 为 $69\sim 133\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW) 值为 $+4.04\text{‰}\sim +9.42\text{‰}$, 成岩流体为热卤水,热流体活动明显。

2) 塔中地区下奥陶统白云岩储层的储集空间主要为晶间溶孔和溶蚀孔洞。储层发育与埋藏溶蚀和热流体活动关系密切,也可能受到大气水岩溶作用的叠加改造。灰云岩过渡岩类里经过埋藏溶蚀作用和热流体活动改造的白云岩段孔隙有明显增加,是下一步深层油气勘探的潜在优质储层。

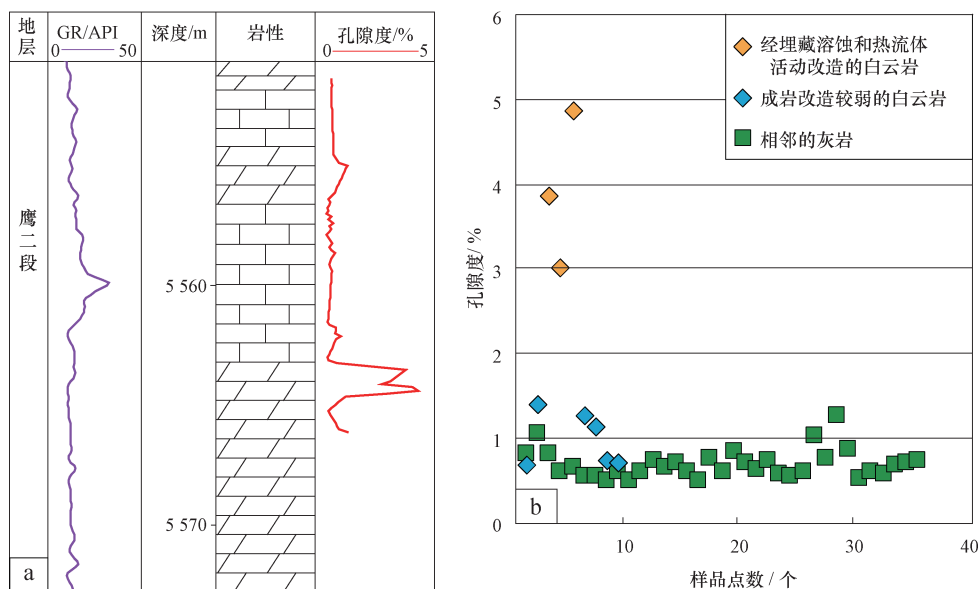


图 8 塔中地区下奥陶统鹰山组云岩段和灰岩段孔隙度差异对比

Fig. 8 Comparison of porosity differences between dolomite and limestone from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong area

a. 岩性垂向分布; b. 不同成岩改造云岩和相邻灰岩孔隙度统计

3)相比传统同位素在流体性质解析时的多解性和流体包裹体温度分析时的不确定性,团簇同位素应用于古老碳酸盐研究时可提供过去环境的温度和流体信息,为深埋白云岩储层的成岩流体活动演化提供有用的见解,对于研究储层成因机理具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Eiler J M. Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Quaternary Science Reviews*, 2011, 30 (25): 3575 – 3588.
- [2] Eiler J M. ‘Clumped’ isotope geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (18S): A156.
- [3] Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al. $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (6): 1439 – 1456.
- [4] Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. Preferential formation of $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (10): 2510 – 2529.
- [5] Eiler J M. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2007, 262 (3 – 4): 309 – 327.
- [6] Affek H P, Bar-Matthews M, Ayalon A, et al. Glacial/interglacial temperature variations in Soreq cave speleothems as recorded by ‘clumped isotope’ thermometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (22): 5351 – 5360.
- [7] Meckler A N, Adkins J F, Eiler J M, et al. Constraints from clumped isotope analyses of a stalagmite on maximum tropical temperature change through the Late Pleistocene[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (13S): A863.
- [8] Dennis K J, Cochran J K, Landman N H, et al. The climate of the Late Cretaceous: New insights from the application of the carbonate clumped isotope thermometer to Western Interior Seaway macrofossil[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2013, 362: 51 – 65.
- [9] Wang X, Cui L, Zhai J, et al. Stable and clumped isotopes in shell carbonates of land snails *Cathaica* sp. and *Bradybaena* sp. in North China and implications for ecophysiological characteristics and paleoclimate studies[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17 (1): 219 – 231.
- [10] Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, et al. Temperature evolution and the oxygen isotope composition of Phanerozoic oceans from carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 490: 40 – 50.
- [11] Huntington K W, Wernicke B P, Eiler J M. Influence of climate change and uplift on Colorado Plateau paleotemperatures from carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Tectonics*, 2010, 29 (3): 1 – 19.
- [12] Lechler A R, Niemi N A, Hren M T, et al. Paleoelevation estimates for the northern and central proto-basin and range from carbonate clumped isotope thermometry[J]. *Tectonics*, 2013, 32 (3): 295 – 316.
- [13] Quade J, Eiler J, Daëron M, et al. The clumped isotope geothermometer in soil and paleosol carbonate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 105: 92 – 107.
- [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 (in Chinese) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64 (16): 1722 – 1737.
- [15] Bristow T F, Bonifacie M, Derkowski A, et al. Hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from South China[J]. *Nature*, 2011, 474 (7349): 68 – 71.
- [16] Huntington K W, Budd D A, Wernicke B P, et al. Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2011, 81 (9): 656 – 669.
- [17] 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.
- [18] Loyd S J, Dickson J A D, Boles J R, et al. Clumped-isotope constraints on cement paragenesis in sepiarian concretions[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, 84 (12): 1170 – 1184.
- [19] Sena C M, John C M, Jourdan A L, et al. Dolomitization of Lower Cretaceous peritidal carbonates by modified seawater: Constraints from clumped isotopic paleothermometry, elemental chemistry, and strontium isotopes[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, 84 (7): 552 – 566.
- [20] Swart P K. The geochemistry of carbonate diagenesis: The past, present and future[J]. *Sedimentology*, 2015, 62 (5): 1233 – 1304.
- [21] Bergmann K D, Finnegan S, Creel R, et al. A paired apatite and calcite clumped isotope thermometry approach to estimating Cambro-Ordovician seawater temperatures and isotopic composition[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 224: 18 – 41.
- [22] Stolper D A, Sessions A L, Ferreira A A, et al. Combined ^{13}C -D and D-D clumping in methane: Methods and preliminary results[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 169 – 191.
- [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 (5): 363 – 411.
- [24] Swart P K, Cantrell D L, Arienzo M M, et al. Evidence for high temperature and ^{18}O -enriched fluids in the Arab-D of the Ghawar Field, Saudi Arabia[J]. *Sedimentology*, 2016, 63 (6): 1 – 14.
- [25] Gallagher T M, Sheldon N D, Mauk J L, et al. Constraining the thermal history of the North American Midcontinent Rift System using carbonate clumped isotopes and organic thermal maturity indices[J]. *Precambrian Research*, 2017, 294: 53 – 66.
- [26] Manguot X, Deconinck J F, Bonifacie M, et al. Thermal and exhumation histories of the northern subalpine chains (Bauges and Bornes-France): Evidence from forward thermal modeling coupling clay mineral diagenesis, organic maturity and carbonate clumped isotope (Δ_{47}) data[J]. *Basin Research*, 2018, 31 (2): 1 – 19.
- [27] 马秀峰, 张兆峰, 严爽, 等. 耦合同位素简介[J]. *地球环境学报*,

- 2012, 13(4): 950–959.
- Ma Xiufeng, Zhang Zhaofeng, Yan Shuang, et al. An introduction to clumped isotope [J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 13(4): 950–959.
- [28] 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]. *古地理学报*, 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.
- [29] 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.
- [30] Cui L, Wang X. Determination of clumped isotopes in carbonate using isotope ratio mass spectrometer: Effects of extraction potential and long-term stability [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 372: 46–50.
- [31] Cao X, Liu Y. Theoretical estimation of the equilibrium distribution of clumped isotopes in nature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 0–303.
- [32] Liu Q, Liu Y. Clumped-isotope signatures at equilibrium of CH_4 , NH_3 , H_2O , H_2S and SO_2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 175: 252–270.
- [33] 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 Taim Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2017, 22(2): 1–7.
- [34] 徐秋晨, 邱楠生, 刘雯, 等. 利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索 [J]. *科学通报*, 2019, 64(S1): 566–578.
- Xu Qiucheng, Qiu Nansheng, Liu Wen, et al. Reconstructing the basin thermal history with clumped isotope (in Chinese) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2019, 64(S1): 566–578.
- [35] 贾承造. 中国塔里木盆地构造特征与油气 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 1–295.
- Jia Chengzao. Tectonic characteristic and petroleum in Tarim Basin [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997: 1–295.
- [36] 王清晨, 李忠. 库车-天山盆山系统与油气 [M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1–200.
- Wang Qingchen, Li Zhong. Basin-mountain system and oil and gas in Kuche-Tianshan [M]. Beijing: Science Press, 2007: 1–200.
- [37] Lin Changsong, Yang Haijun, Liu Jingyan, et al. Distribution and erosion of the Paleozoic tectonic unconformities in the Tarim Basin, Northwest China: Significance for the evolution of paleo-uplifts and tectonic geography during deformation [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 46: 1–19.
- [38] Li C, Wang X, Li B, et al. Paleozoic fault systems of the Tazhong Uplift, Tarim Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 39(1): 48–58.
- [39] Yu J, Li Z, Yang L. Fault system impact on paleokarst distribution in the Ordovician Yingshan Formation in the central Tarim Basin, northwest China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 71: 105–118.
- [40] 李忠, 李佳蔚, 张平童, 等. 深层碳酸盐岩关键构造-流体演变与成岩-成储——以塔中奥陶系鹰山组为例 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2016, 35(5): 827–838.
- Li Zhong, Li Jiawei, Zhang Pingtong, et al. Key structural-fluid evolution and reservoir diagenesis of deep-buried carbonates: An example from the Ordovician Yingshan Formation in Tazhong, Tarim Basin [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2016, 35(5): 827–838.
- [41] Gao Z, Fan T. Intra-platform tectono-sedimentary response to geodynamic transition along the margin of the Tarim Basin, NW China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 96: 178–193.
- [42] 王清龙, 韩剑发, 李浩, 等. 塔里木盆地西北缘露头区中-下奥陶统碳酸盐岩层序结构、沉积演化及海平面变化 [J]. *石油与天然气地质*, 2019, 40(4): 835–850.
- Wang Qinglong, Han Jianfa, Li Hao, et al. Carbonate sequence architecture, sedimentary evolution and sea level fluctuation of the Middle and Lower Ordovician on outcrops at the northwestern margin of Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(4): 835–850.
- [43] 何治亮, 张军涛, 丁茜, 等. 深层-超深层优质碳酸盐岩储层形成控制因素 [J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(4): 633–644.
- He Zhiliang, Zhang Juntao, Ding Qian, et al. Factors controlling the formation of high-quality deep to ultra-deep carbonate reservoirs [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(4): 633–644.
- [44] 焦存礼, 何治亮, 邢秀娟, 等. 塔里木盆地构造热液白云岩及其储层意义 [J]. *岩石学报*, 2010, 27(1): 277–284.
- Jiao Cunli, He Zhiliang, Xing Xiujuan, et al. Tectonic hydrothermal dolomite and its significance of reservoirs in Tarim Basin [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(1): 277–284.
- [45] 乔占峰, 沈安江, 郑剑锋, 等. 塔里木盆地中下奥陶统白云岩类型及其成因 [J]. *古地理学报*, 2012, 14(1): 21–32.
- Qiao Zhanfeng, Shen Anjiang, Zheng Jianfeng, et al. Classification and origin of the Lower Ordovician dolomite in Tarim Basin [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(1): 21–32.
- [46] 杜洋, 樊太亮, 高志前, 等. 塔里木盆地中-下奥陶统鹰山组层序地层格架中的成岩作用——以塔河地区和柯坪巴楚露头区为例 [J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(4): 677–692.
- Du Yang, Fan Taiyang, Gao Zhiqian, et al. Diagenesis in sequence stratigraphic framework of the Lower-Middle Ordovician Yingshan Formation, Tarim Basin: A case study from Tahe area and Keping-Bachu outcrop [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(4): 677–692.
- [47] 吴仕强, 钱一雄, 李慧莉, 等. 塔里木盆地卡塔克隆隆起中下奥陶统鹰山组白云岩储集层特征及主控因素 [J]. *古地理学报*, 2012, 14(2): 209–218.
- Wu Shiqiang, Qian Yixiong, Li Huili, et al. Characteristics and main controlling factors of dolomite reservoir of the Middle-Lower Ordovician Yingshan Formation in Katak Uplift of Tarim Basin [J]. *Journal of Palaeogeography*, 2012, 14(2): 209–218.
- [48] 杨海军, 李开开, 潘文庆, 等. 塔中地区奥陶系埋藏热液溶蚀流体活动及其对深部储层的改造作用 [J]. *岩石学报*, 2012, 28(3): 783–792.

- Yang Haijun, Li Kaikai, Pan Wenqin, et al. Burial hydrothermal dissolution fluid activity and its transforming effect on the reservoirs in Ordovician in Central Tarim [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28 (3): 783–792.
- [49] 郑剑锋, 沈安江, 乔占峰, 等. 塔里木盆地奥陶统蓬莱坝组白云岩成因及储层主控因素分析——以巴楚大班塔格剖面为例[J]. *岩石学报*, 2013, 29(9): 3223–3232.
- Zheng Jianfeng, Shen Anjiang, Qiao Zhanfeng, et al. Genesis of dolomite and main controlling factors of reservoir in Penglaiba Formation of Lower Ordovician, Tarim Basin: A case study of Dabantage outcrop in Bachu area [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(9): 3223–3232.
- [50] 赵文智, 沈安江, 郑剑锋, 等. 塔里木、四川及鄂尔多斯盆地白云岩储层孔隙成因探讨及对储层预测的指导意义[J]. *中国科学: 地球科学*, 2014, 44(9): 1925–1939.
- Zhao Wenzhi, Shen Anjiang, Zheng Jianfeng, et al. The porosity origin of dolostone reservoirs in the Tarim, Sichuan and Ordos basins and its implication to reservoir prediction [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2014, 44(9): 1925–1939.
- [51] 贾连奇, 蔡春芳, 李红霞, 等. 塔中地区热化学硫酸盐还原作用对深埋白云岩储层的改造[J]. *沉积学报*, 2016, 34(6): 1057–1067.
- Jia Lianqi, Cai Chunfang, Li Hongxia, et al. Thermochemical sulfate reduction-related mesogenetic dissolution of deeply buried dolostone reservoirs in the Tazhong area [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2016, 34(6): 1057–1067.
- [52] 张学丰, 李晓峰, 李宗杰, 等. 白云岩的残余结构及其沉积相的意义——以塔中地区中—下奥陶统为例[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(4): 722–728.
- Zhang Xuefeng, Li Xiaofeng, Li Zongjie, et al. Relict texture of dolostones and its significance to sedimentary facies: A case study from the Middle-Lower Ordovician in Tazhong area, Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(4): 722–728.
- [53] 刘红光, 刘波, 曹鉴华, 等. 塔里木盆地玉北地区中—下奥陶统储层发育特征及控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2018, 39(1): 107–118.
- Liu Hongguang, Liu Bo, Cao Jianhua, et al. Characteristics and controlling factors of Lower-Middle Ordovician reservoirs in Yubei area, Tarim Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2018, 39(1): 107–118.
- [54] 丁茜, 何治亮, 沃玉进, 等. 高温高压条件下碳酸盐岩溶蚀过程控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2017, 38(4): 784–791.
- Ding Qian, He Zhiliang, Wo Yujin, et al. Factors controlling carbonate rock dissolution under high temperature and pressure [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(4): 784–791.
- [55] Murray S T, Arienzo M M, Swart P K. Determining the Δ_{47} acid fractionation in dolomites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 174: 42–53.
- [56] Meckler A N, Ziegler M, Millán M I, et al. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(15): 1705–1715.
- [57] Kele S, Breitenbach S F M, Capezuoli E, et al. Temperature dependence of oxygen-and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95 °C temperature range [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 168: 172–192.
- [58] Müller I A, Violay M E S, Storck J C, et al. Clumped isotope fractionation during phosphoric acid digestion of carbonates at 70 °C [J]. *Chemical Geology*, 2017, 449: 1–14.
- [59] Dennis K J, Affek H P, Passey B H, et al. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO₂ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 7117–7131.
- [60] Murray S T, Swart P K. Evaluating formation fluid models and calibrations using clumped isotope paleothermometry on Bahamian dolomites [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 73–93.
- [61] Staudigel P T, Murray S, Dunham D P, et al. Cryogenic brines as diagenetic fluids: Reconstructing the diagenetic history of the Victoria Land Basin using clumped isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 224: 154–170.
- [62] Horita J. Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water-CO₂ to elevated temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 129: 111–124.
- [63] Dennis K J, Schrag D P. Clumped isotope thermometry of carbonates as an indicator of diagenetic alteration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 4110–4122.
- [64] Henkes G A, Passey B H, Wanamaker A D, et al. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 106: 307–325.
- [65] Bonifacie M, Calmels D, Eiler J M. Clumped isotope thermometry of marble 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(5): 735–735.
- [66] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ evolution of Phanerozoic seawater [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1): 59–88.
- [67] 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.
- [68] Banner J L, Hanson G N. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(11): 3123–3137.
- [69] Cai Chunfang, Hu Guoyi, Li Hongxia, et al. Origins and fates of H₂S in the Cambrian and Ordovician in Tazhong area: Evidence from sulfur isotopes, fluid inclusions and production data [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 408–418.
- [70] Machel H G, Lonnee J. Hydrothermal dolomite—A product of poor definition and imagination [J]. *Sedimentary Geology*, 2002, 152(3/4): 163–171.
- [71] Warren J. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations [J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(1): 1–81.
- [72] Davies G R, Smith L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview [J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1641–1690.