

川南地区灯影组白云岩地球化学特征及流体来源

邬铁¹, 谢淑云¹, 张殿伟², 李鹏涛¹, 鲍征宇¹, 何治亮², 钱一雄², 焦存礼²

[1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083]

摘要:四川盆地灯影组白云岩是重要的优质油气储集岩, 由于复杂的成岩演化和多期的构造作用, 白云岩的成因一直存在争议。通过碳、氧同位素、微量元素等分析手段, 对川南地区灯影组白云岩的地球化学特征及流体来源进行了研究。研究表明, 该区白云岩主要类型为微晶、细晶-中晶以及含角砾白云岩。灯影组白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 介于 $0.52\text{‰} \sim 2.06\text{‰}$ (均值 1.42‰), $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $-11.9\text{‰} \sim -2.14\text{‰}$ (均值 -9.09‰), 与同期原始碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (4.43‰) 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (-0.62‰) 相比明显偏小。结合白云岩具有高 U/Th 比值、低 Sr 值以及 Eu 正异常等特征, 认为研究区灯影组白云岩具有埋藏白云石化特征, 且在成岩后期受到了热液流体作用的改造。该区白云岩具有与海水来源白云岩相似的稀土元素配分特征以及远高于正常海水的盐度指数 (Z 值), 表明白云岩化流体主要来源于封存在地层中的浓缩海水。

关键词: 流体来源; 地球化学特征; 白云岩; 灯影组; 四川盆地

中图分类号: TE135

文献标识码: A

Geochemical characteristics and fluid origin of the Dengying Formation dolomites in southern Sichuan Basin

Wu Tie¹, Xie Shuyun¹, Zhang Dianwei², Li Pengtao¹, Bao Zhengyu¹, He Zhiliang², Qian Yixiong², Jiao Cunli²

(1. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Exploration & Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Dolomite of the Dengying Formation in southern Sichuan Basin has been studied a lot as an important kind of reservoir rocks for oil and gas. However, origin of the dolomite is still in controversy. This paper studied the geochemical characteristics and fluid origin of the dolomite in the Dengying Formation in southern Sichuan Basin through analyses of C-O isotopes and trace elements. The results show that the main types of dolomites are micritic dolomite, fine-medium dolomite and breccia-dolomite. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values are $0.52\text{‰} \sim 2.06\text{‰}$ (PDB) and $-11.9\text{‰} \sim -2.14\text{‰}$ (PDB), respectively, which are lower than the original values of $\delta^{13}\text{C}$ (4.43‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (-0.62‰) of carbonates of the same period. The dolomite has high U/Th ratio, low Sr and high Eu anomalies. It is believed that the dolomite formed in a burial diagenetic environment and was altered by hydrothermal fluid later. REE distribution patterns of the dolomite is similar to the dolomite originated from seawater. Salinity indexes (Z) of the dolomite is higher than those of normal seawater. Therefore, it can be inferred that the dolomitization fluids mainly originate from the condensed seawater trapped in the Formation.

Key words: fluid origin, geochemical characteristics, dolomite, Dengying Formation, Sichuan Basin

世界上大约 30% 的油气资源赋存于碳酸盐岩中, 其中 50% 在白云岩储层中^[1], 同时白云岩还是许多富铅锌 MVT 型(密西西比河谷型)矿床的主岩。因而, 白云岩及储层形成机制的研究具有非常重要的意义。

白云岩的研究虽已有 200 多年的历史, 但目前对“白云岩问题”仍解释不清。白云岩的形成机理, 目前主要有原生沉淀作用^[2-3]和白云岩化作用^[4]两种观点, 而白云岩化作用是目前的主流观点。通过对白云岩进行大

收稿日期: 2016-04-20; 修订日期: 2016-09-10。

第一作者简介: 邬铁(1993—), 男, 在读硕士研究生, 碳酸盐岩储层溶解动力学。E-mail: tiwu56@gmail.com。

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX05005); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2012CB214802)

量研究,人们提出了蒸发白云岩化^[5]、混合水白云岩化^[6]、渗透回流模式^[7]、热液白云岩化作用^[8-9]、微生物白云岩化作用^[10]等多种成因模式来解释不同地区相应层位白云岩的成因。其中,蒸发白云岩化模式和渗透回流白云岩化模式目前得到了普遍的认同^[4];对于混合水白云岩化模式存在不同观点^[11-12];热液白云岩化作用^[13-15]、微生物白云岩化模式^[16]以及深埋藏白云岩化作用^[17]作为目前的研究热点,已受到广泛关注。

震旦系灯影组白云岩是目前四川盆地最重要的油气储集层之一,从最早发现的威远气田、资阳气田到近年来的高石1井、林1井和金石1井等钻井均在灯影组发现了优质的白云岩储层和油气显示。已有研究表明,白云岩化作用对碳酸盐岩的储存物性具有重要的影响,且白云岩化是四川盆地碳酸盐岩优质储层发育的必要条件^[18]。因此,研究灯影组白云岩化对认识白云岩优质储层的形成机制具有重要的意义。震旦系灯影组时代古老,经历了漫长复杂成岩作用、多期构造活动、多期次生烃、多期次油气充注和多期热液活动,使得灯影组白云岩的形成机制变得非常的复杂^[19]。前人通过阴极发光、电子探针、碳、氧、锶同位素、稀土元素分析等多种研究手段,从成岩作用^[20]、储层特征^[21-22]、孔隙演化^[23]、构造演化^[24]以及储集空间^[25]等方面对灯影组及相关地层不同类型白云岩的成因进行了研究,提出了原生沉淀^[26]、埋藏白云岩化^[27]以及热液白云岩化^[28]等成因类型,但对于同一类白云岩的成因也存在不同观点。为了排除单一指标判别可能存在的多解性,文章通过碳、氧同位素、微量元素等多种分析手段,探讨研究区灯影组白云岩的成因,对进一步认识灯影组白云岩储层的形成机制以及对优质储层的预测具有重要的意义。

1 地质背景

四川盆地位于中国西南部,是在上扬子克拉通基础上发展起来经历了多旋回构造运动、多类型盆地叠合的大型含油气盆地。经历的多期构造运动对油气藏的形成和改造具有明显的控制作用,对震旦系油气成藏与富集具有控制作用的4次构造运动分别为桐湾运动、加里东运动、海西-印支早期运动、燕山-喜马拉雅运动^[24]。四川盆地灯影组发育一套海侵退积式沉积系列,形成具镶边的大规模碳酸盐岩台地沉积,构成由西向东整体依次为:古陆、基于阿坝裂陷盆地发育的开阔台地相、局限台地相、开阔台地相、台地边缘相、斜坡相及深水盆地相的古地理格局^[29]。灯影组普遍发育以白云岩为主的碳酸盐岩地层,为一套局限台地相

沉积物,可进一步划分为潮上、潮间、潮下、潟湖及碎屑滩等几个亚相沉积,其沉积时的古环境为潮上带至水深10 m范围内。

四川盆地及周缘灯影组广泛分布,厚度普遍在600~1 000 m,在地质历史时期,灯影组白云岩埋深达5 000~8 000 m,属深层白云岩。根据岩性特征、藻类的富集程度和结构特征,灯影组自下而上可分为灯影组一段(Z_2dn^1 ,灯一段)、灯影组二段(Z_2dn^2 ,灯二段)、灯影组三段(Z_2dn^3 ,灯三段)、灯影组四段(Z_2dn^4 ,灯四段)^[23]。其中,规模有效储集段主要位于灯二段和灯四段,储集岩性主要为蓝细菌参与的白云岩、泥微晶白云岩以及“葡萄花边状”白云岩,储集空间主要为残余孔隙、孔洞和溶洞,以及晚燕山-喜马拉雅期裂缝,以“葡萄花边”构造残留孔洞、砾间孔、大规模溶洞最为重要,是灯影组最有利的储集空间类型^[30]。

2 样品和实验方法

样品主要取自川南地区金石1井、林1井,取样位置见图1(红色圆点标示)。为保证样品的代表性和数据的准确性,在野外通过放大镜和盐酸对样品进行观察并初步确定岩性的基础上,在室内对所有样品进行染色实验和薄片鉴定,进一步确定样品的岩性。之后将样品粉碎成小碎块,挑选出相对纯净的白云石颗粒,最后研磨成小于200目的粉末。

选取6件样品送至中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行碳、氧同位素测定,所分析的样品岩性上主要为细晶-中晶白云岩(表1),样品制备采用磷酸法,采用MAT-253质谱仪进行测试分析,测试精度 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$ 均不大于0.2‰,碳、氧同位素以PDB为标准,测试结果见于表1。

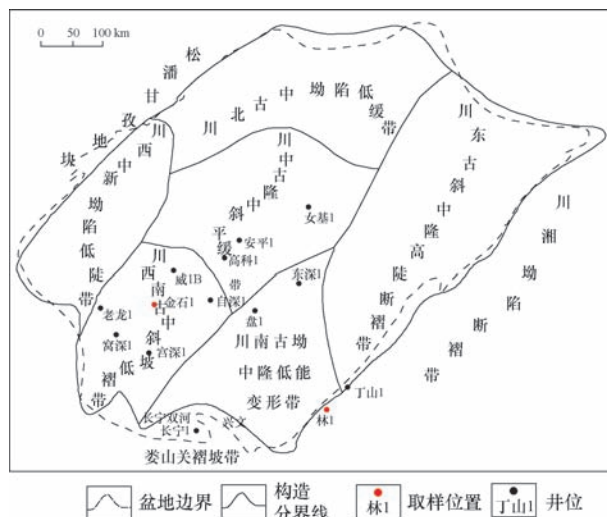


图1 研究区构造简图^[31](修改)

Fig.1 Structure units in the study area^[31]

表1 川南地区灯影组白云岩碳、氧同位素测试结果及Z值

Table 1 Carbon and oxygen isotope ratio and Z value of the Dengying Formation dolomite in southern Sichuan Basin

取样位置	岩性	产状	层位	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	Z
金石1井	细晶白云石	岩石内部的半自形细晶白云石	灯影组	1.74	-11.9	125.0
金石1井	细晶白云石	岩石内部的半自形细晶白云石	灯影组	1.75	-10.65	125.6
林1井	细-中晶白云石	岩石内部的自形白云石	灯影组	1.79	-11.35	125.3
林1井	细-中晶白云石	岩石内部的自形白云石	灯影组	0.52	-2.14	127.3
YSB	细-中晶白云石	岩石内部的半自形白云石	灯影组	0.67	-10.73	123.3
XCK	细-中晶白云石	岩石内部的半自形白云石	灯影组	2.06	-7.78	127.6

注: $Z = 2.048(\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498(\delta^{18}\text{O} + 50)$ [32]。

选取29件样品送至中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室LA-ICP-MS室,用LA-ICP-MS分析样品中的微量元素。实验过程为:①将样品置于烘箱中于105℃烘干12h;②从烘箱中取出样品,准确称取粉末样品50mg±1mg置于Teflon坩埚中;③用1~2滴高纯水润湿样品,然后依次缓慢加入1.5mL的高纯硝酸,1.5mL的高纯氢氟酸;④将Teflon坩埚放入钢套,拧紧后置于烘箱中于190℃±5℃,加热48h以上;⑤待溶样弹冷却,开盖后置于电热板上(140℃)蒸干,然后加入1mL HNO₃并再次蒸干,保证Teflon坩埚壁无液体;⑥加入3mL 30% HNO₃,再次将Teflon坩埚放入钢套,拧紧后置于烘箱中于190℃±5℃加热12h以上;⑦将溶液转入聚乙烯料瓶中,并用2% HNO₃稀释至100g(对应的稀释因子为2000),密闭保存用LA-ICP-MS进行测试[33],测试结果见表2。

3 结果与讨论

3.1 碳、氧稳定同位素地球化学特征

碳、氧同位素组成是研究白云岩成因及其形成机制的重要地球化学指标。白云石的碳、氧同位素组成主要受白云石化对象的碳、氧同位素组成以及成岩流体的盐度、温度所控制[34]。碳酸盐岩中的碳同位素组成受成岩作用和温度等外界条件的影响较小,主要与不同碳来源的流体及混合作用有关,常被用作示踪剂。而氧同位素同时是流体性质(最重要的可能是盐度)和温度的函数,在某种程度上对温度更具敏感性,一般来说,成岩矿物-水系统温度越高,成岩矿物的氧同位素值越小。因此,不同成岩环境中的白云岩具有不同的碳、氧同位素特征(图2)。形成于高盐度蒸发环境中的白云岩具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,混合水成因的白云岩则具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值,大气淡水环境下的成岩作用使白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值均下降, $\delta^{13}\text{C}$ 表现为低-中负值, $\delta^{18}\text{O}$ 为高负值,而在高温高

压深埋藏环境中形成的白云岩,由于生物作用微弱, $\delta^{13}\text{C}$ 随埋深变化较小, $\delta^{13}\text{C}$ 表现为接近零的正值,一般为0‰~3‰,而埋藏温度增加,使之具有较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,受热液影响的白云岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值则大多小于-10.0‰[35-36]。

对研究区灯影组白云岩进行了碳、氧同位素分析(表1),分析结果表明:

1) 研究区白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值介于0.52‰~2.06‰,均值1.42‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于-11.9‰~-2.14‰,均值-9.09‰。

2) 与中国南方灯影组原始海相碳酸盐岩的碳、氧同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为4.43‰和-0.62‰)相比[37],研究区白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值具偏轻的特点,表现为接近于零的正值,而 $\delta^{18}\text{O}$ 值表现为显著偏负的特征。前已述及, $\delta^{18}\text{O}$ 值出现较高负值主要有3种情况:受大气淡水影响(大气降水成因的白云岩或大气降水的改造作用);深埋环境高温影响;深部热液流体影响。研究区白云岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值均为大于零的正值,因而受大气淡水影响的可能较小。

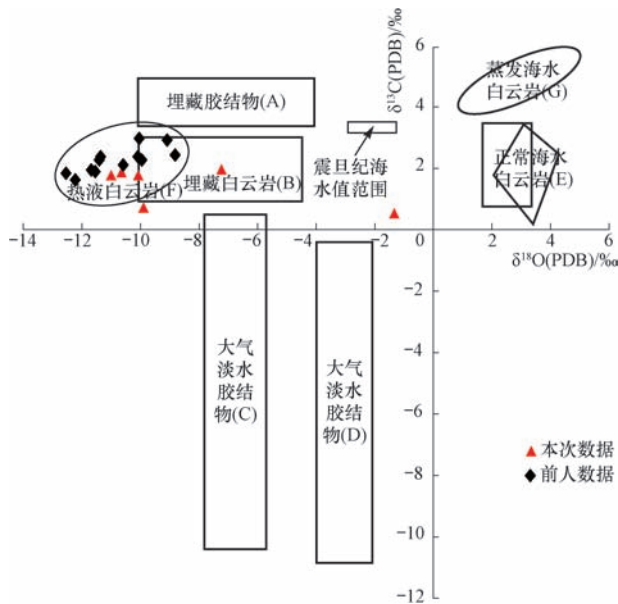
3) Keith等[32]提出可采取经验公式 $Z = 2.048(\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498(\delta^{18}\text{O} + 50)$ ($\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均为PDB标准)来确定碳酸盐岩的沉积环境,若Z大于120为海相碳酸盐岩,Z小于120为陆相碳酸盐岩。由表1可知研究区样品的Z值均大于123,表明样品形成于盐度较大的流体介质中,反映出当时的白云岩化流体为海水,同时排除了样品受到大气淡水影响的可能。

前已述及,不同成岩环境中的白云岩具有不同的碳、氧同位素特征(图2),将所测试样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值(红色三角形表示)投到图2中,可以看到 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的正交投点均位于第二象限,研究区样品的碳、氧同位素特征与埋藏白云岩的碳、氧同位素组成具有相似的特点,但样品的氧同位素组成比典型的埋藏白云岩的氧同位素值偏负,大多小于-10‰,表明研究区白云岩可能受到了热液流体的影响。将前人报道的林1井热液白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果(第二象限椭圆区域中黑色方块)投于图2中,可以看到研究区白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 组成与热液白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$

表2 川南地区灯影组白云岩稀土元素分析结果
Table 2 REE concentrations of the Dengying Formation dolomite in the southern Sichuan Basin

样品号	岩性	稀土元素含量/(mg · g ⁻¹)														ΣREE	Nd _N /Yb _N	δCe	δEu
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
JS-1	细晶白云岩	1.150	2.00	0.380	1.65	0.290	0.092	0.300	0.040	0.200	0.039	0.089	0.015 0	0.049	0.009 2	6.31	11.73	4.73	1.45
JS-2	细晶白云岩	0.890	1.50	0.250	1.00	0.220	0.066	0.210	0.026	0.150	0.027	0.071	0.008 2	0.037	0.005 5	4.45	9.52	5.18	1.44
JS-3	微晶白云岩	0.490	0.80	0.150	0.61	0.110	0.047	0.120	0.015	0.095	0.016	0.049	0.003 8	0.025	0.003 7	2.53	8.50	4.75	1.87
JS-4	微晶-细晶白云岩	1.080	1.66	0.360	1.43	0.220	0.086	0.240	0.029	0.160	0.030	0.066	0.007 0	0.043	0.005 7	5.40	11.51	4.14	1.78
JS-5	微晶-细晶白云岩	1.090	1.80	0.400	1.59	0.280	0.099	0.340	0.039	0.240	0.039	0.110	0.012 0	0.040	0.008 7	6.09	13.87	4.21	1.49
JS-6	微晶-细晶白云岩	0.750	1.52	0.340	1.58	0.330	0.120	0.360	0.050	0.350	0.063	0.140	0.018 0	0.130	0.017 0	5.77	4.21	4.41	1.61
LY-1	微晶-细晶白云岩	0.420	0.60	0.120	0.55	0.110	0.035	0.140	0.026	0.160	0.040	0.091	0.013 0	0.046	0.006 3	2.36	4.25	4.32	1.36
LY-2	微晶-细晶白云岩	0.690	1.24	0.320	1.52	0.380	0.088	0.510	0.079	0.510	0.120	0.300	0.033 0	0.170	0.013 0	5.99	3.10	3.81	0.95
LY-3	细晶白云岩	0.500	0.87	0.210	1.03	0.280	0.076	0.300	0.049	0.340	0.065	0.170	0.022 0	0.093	0.012 0	4.01	3.87	4.06	1.23
LY-4	细晶白云岩	0.460	0.82	0.200	1.02	0.260	0.056	0.270	0.054	0.310	0.068	0.200	0.021 0	0.120	0.014 0	3.87	3.07	3.93	0.98
LY-5	微晶白云岩	0.490	0.98	0.240	1.22	0.300	0.086	0.390	0.067	0.380	0.093	0.240	0.023 0	0.130	0.016 0	4.66	3.32	4.08	1.19
LY-6	微晶白云岩	0.650	1.61	0.360	1.49	0.340	0.073	0.330	0.046	0.250	0.057	0.140	0.020 0	0.059	0.010 0	5.43	8.79	4.62	1.00
LY-7	微晶白云岩	0.740	1.50	0.320	1.35	0.300	0.077	0.280	0.046	0.220	0.045	0.130	0.016 0	0.074	0.009 7	5.11	6.38	4.52	1.23
LY-8	微晶白云岩	0.640	1.47	0.300	1.35	0.290	0.069	0.300	0.047	0.270	0.060	0.150	0.017 0	0.096	0.016 0	5.08	4.92	4.84	1.09
LY-9	细晶白云岩	0.190	0.31	0.055	0.22	0.062	0.016	0.079	0.009	0.064	0.008	0.024	0.003 6	0.019	0.005 0	1.07	4.20	4.87	1.11
YSB-1	细晶白云岩	0.960	2.01	0.270	1.13	0.360	0.079	0.310	0.056	0.340	0.061	0.200	0.026 0	0.140	0.016 0	5.96	2.94	6.30	1.09
YSB-2	细晶白云岩	0.660	1.80	0.240	1.07	0.250	0.074	0.290	0.040	0.210	0.036	0.091	0.012 0	0.052	0.007 9	4.83	7.22	6.94	1.32
YSB-3	细晶白云岩	0.180	0.53	0.063	0.31	0.045	0.020	0.061	0.008	0.050	0.011	0.016	0.003 1	0.018	0.002 4	1.32	6.24	7.73	1.77
YSB-4	细晶白云岩	1.130	2.43	0.330	1.43	0.420	0.096	0.440	0.074	0.470	0.100	0.250	0.030 0	0.170	0.025 0	7.39	2.88	6.37	1.05
YSB-5	细晶白云岩	0.590	1.45	0.210	1.00	0.310	0.071	0.290	0.050	0.310	0.063	0.180	0.026 0	0.130	0.022 0	4.70	2.75	6.44	1.10
YSB-6	细晶白云岩	0.720	1.82	0.240	0.98	0.180	0.052	0.180	0.024	0.120	0.019	0.057	0.006 1	0.042	0.006 6	4.45	8.15	6.80	1.35
YSB-7	灰色硅质纹层状白云岩	0.220	0.33	0.064	0.30	0.090	0.012	0.071	0.009	0.048	0.011	0.024	0.003 1	0.025	0.004 5	1.21	4.16	4.44	0.68
YSB-8	灰色砾屑细晶白云岩	0.370	0.70	0.086	0.35	0.081	0.026	0.071	0.014	0.062	0.014	0.038	0.005 9	0.035	0.003 9	1.85	3.44	6.56	1.57
YSB-9	灰色角砾状白云岩	0.071	0.16	0.028	0.11	0.044	0.012	0.026	0.005	0.028	0.006	0.010	0.002 4	0.012	0.002 6	0.52	3.18	5.33	1.51
YSB-10	灰色角砾状白云岩	0.087	0.16	0.021	0.10	0.027	0.007	0.032	0.006	0.038	0.007	0.023	0.002 9	0.015	0.002 0	0.53	2.46	6.02	1.04
YSB-11	灰色角砾状白云岩	0.065	0.12	0.026	0.10	0.017	0.013	0.028	0.005	0.020	0.003	0.015	0.003 3	0.013	0.000 8	0.42	2.45	4.47	2.98
QT-2	灰色砂屑白云岩	0.110	0.24	0.043	0.18	0.046	0.013	0.037	0.006	0.028	0.008	0.016	0.001 2	0.020	0.003 2	0.76	3.28	5.31	1.37
XCK-1	细晶白云岩	0.310	0.58	0.076	0.31	0.068	0.023	0.070	0.011	0.056	0.014	0.028	0.005 0	0.022	0.004 1	1.58	4.90	6.27	1.52
XCK-2	砂糖状白云岩	0.150	0.24	0.038	0.16	0.029	0.009	0.049	0.007	0.043	0.006	0.034	0.003 3	0.023	0.003 9	0.80	2.45	5.18	1.08

注: δCe = 2Ce/(La_{SN} + Pr_{SN}), δEu = 2Eu/(Sm_{SN} + Gd_{SN}), SN 代表海水标准化。

图2 碳、氧同位素特征与成岩环境^[35] (修改)Fig. 2 Carbon and oxygen isotope characteristics and diagenetic environment^[35]

特征吻合度较高,再次佐证了研究区白云岩受到热液流体影响的推测。综合研究区灯影组白云岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值特征,认为白云岩化流体来源于盐度较高的海水-咸化的海水,白云岩总体表现为埋藏白云石化特征,且受到了热液流体的改造。

3.2 稀土元素与微量元素地球化学特征

碳酸盐岩稀土元素(REE)特征是分析碳酸盐岩成因的重要证据之一^[38]。近年来,稀土元素地球化学特征在研究碳酸盐岩物源和形成环境^[39-40]、储层地质学^[41]等方面取得了重要进展,也有人尝试利用稀土元素特征来研究白云岩的成因及演化,取得了一系列成果^[42-44]。

前人研究表明,与含水溶液达到平衡的矿物将继承其沉淀的母溶液的稀土元素组成特征,即沉积物的稀土元素组成主要取决于沉淀时流体稀土元素组成特征。比如,海相灰岩除了重稀土有少量亏损外,较好地继承了原始海水的REE配分模式,而且在白云岩化过程中原始灰岩的REE组成不会发生明显变化,仍然继承了原始海水的REE配分特征^[45-46]。因此,可以通过研究碳酸盐矿物的稀土元素信息来反演原始成岩流体的稀土元素特征。而碳酸盐岩在形成之后的漫长历史演化过程中,若受到其他流体的作用与改造,如大气降水淋滤、成岩流体改造以及热液流体蚀变等,此时原岩的REE组成可能发生变化,从而表现出不同的稀土元素配分特征^[42]。而且稀土元素中的变价元素Ce和Eu容易随物理化学条件变化与稀土元素分离而出现异常。由此,可以通过这些特征分析白云石化流体

的来源和白云岩的成岩环境。

3.2.1 稀土元素特征

前人在对白云岩稀土元素数据进行分析时,通常采用澳大利亚页岩(PASS)、北美页岩(NASC)或者C1型球粒陨石的稀土元素组成进行标准化^[47-48]。近年来,胡文瑄^[42]和Wang^[44]等通过对比研究认为选择海水作为白云岩稀土元素标准化的参照更能反应稀土元素在碳酸盐岩沉积、成岩过程的配分特征,且取得较好的效果。本次研究选择海水对REE数据进行标准化处理,其中海水REE组成采用Kawabe等^[49]发表的数据,由于海水中稀土元素含量非常低,通常比碳酸盐岩低6~7个数量级,为了便于对比,在数据处理过程中将海水的稀土元素含量扩大 10^6 倍。研究区样品的稀土元素组成见表2。对测试数据分析可知,研究区白云岩样品的稀土元素具如下特征:

1) ΣREE 的变化范围 $0.42 \times 10^{-6} \sim 7.39 \times 10^{-6}$, 平均为 3.6×10^{-6} , 含量普遍较低,总体上处于正常海相碳酸盐岩变化范围内(海相碳酸盐岩 ΣREE 值一般低于 100×10^{-6})^[50]。已有研究认为,未受改造或改造较弱的白云岩稀土元素总含量具有一定的变化范围,一般为 $(1 \sim 30) \times 10^{-6}$,而粘土等杂质中的 ΣREE 值比白云石高出几个数量级,一旦混入就会对 ΣREE 明显偏高^[42]。本次研究中白云岩的 ΣREE 含量落在这个范围内,表明样品未受到其他杂质矿物的影响。

2) 川南灯影组白云岩稀土元素配分模式图总体表现为轻稀土富集、重稀土亏损的右倾型配分模式(图3)。 Nd_N/Yb_N 比值是判定轻、重稀土元素相对富集程度的参数^[45]。样品的 Nd_N/Yb_N 比值(平均值5.44)表明研究区白云岩轻稀土元素(LREE)明显富集,而重稀土(HREE)元素相对亏损,轻、重稀土分馏明显。

3) δCe 特征。据Webb等^[51]的方法,将样品数据标准化后进行 $(\text{Pr}/\text{Pr}^*)_{\text{SN}}$ 和 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ 投点,通过其相关性来判断Ce的异常,投点结果如图4所示,从图中可以看到研究区样品具有明显的正Ce异常(δCe 平均值5.19)。胡文瑄等^[42]总结了不同流体作用下白云岩的稀土元素判别模式,认为经海水标准化后的海水来源白云岩的稀土元素特征表现为全岩 ΣREE 低

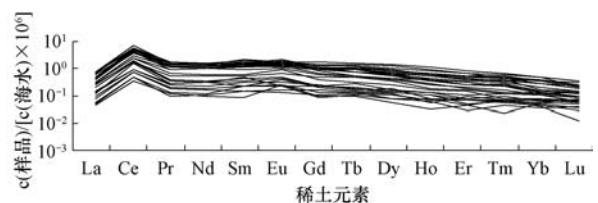


图3 川南灯影组白云岩海水标准化稀土元素配分模式

Fig. 3 Plot of seawater normalized REE distribution patterns of the Dengying Formation dolomite in the southern Sichuan Basin

(一般小于 20×10^{-6}), 具有一定的 Ce 正异常, 轻稀土元素 (LREE) 稍富集以及重稀土元素 (HREE) 的配分曲线较为平坦的特征。而研究区灯影组白云岩经海水标准化后的稀土元素配分模式特征与之一致, 这表明研究区白云岩的成岩流体总体来源于海水。

4) δEu 特征。研究区白云样品具有轻微的正 Eu_N 异常 (图 3), δEu_N 平均值 1.35。Eu 的异常主要与 Eu 在不同环境下的地球化学行为有关。在常温常压下, 除极度还原环境外, 溶液中的 Eu 主要以 Eu^{3+} 形式存在, 而当温度足够高的时候, 流体中的 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在, 从而与其他稀土元素发生分异^[52-53]。因此, 在还原性的热液流体中 Eu 主要以 Eu^{2+} 的形式存在, 当热液流体与白云岩发生流体-岩石反应时, 由于 Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 具有相似的离子半径和相同的电价, 热液流体中 Eu^{2+} 将以类质同象的方式取代白云石中的 Ca^{2+} , 从而导致岩石中出现正 Eu 异常。Eu 正异常仅出现于温度较高 (200°C 以上) 的溶液中, 且 Eu 正异常可作为高温热流体参与水-岩反应的标志^[54-55]。而胡文瑄等^[42]和 Wang 等^[44]的研究结果表明: 经历过大气降水改造的白云岩表现为全岩 REE 含量显著低于正常白云岩, 大多保持了 LREE 相对富集的原岩特征, 但 Ce 呈现负异常; 而经热液流体作用的白云岩显示出正 Eu 异常, 且配分曲线表现出起伏不定的变化 (图 5)。由此认为, 在成岩作用后期研究区灯影组白

云岩受到了热液改造, 同时说明成岩过程发生于相对封闭的还原环境中。

5) 研究区微晶-细晶白云岩的稀土元素配分模式特征与海水来源白云岩一致 (图 6), 其中金石 1 井白云岩的 Eu 正异常比林 1 井更显著, 说明金石 1 井白云岩受到的热液作用的改造可能更强。本次川南震旦系灯影组白云岩样品中的灰色含角砾白云岩的稀土元素配分特征与金石 1 井和林 1 井的微-细晶白云岩的配分特征类似, 但含角砾白云岩表现出全岩稀土含量显著偏低, 轻稀土富集, 重稀土亏损明显, 且 Eu 呈现出更明显的正异常 (图 7), 且这类白云岩在岩性特征上表现出孔洞内含有较多的石英和灰黑色硅质。这些特征表明含角砾白云岩比微-细晶白云岩受到了更强的热液改造作用。

3.2.2 微量元素特征

灯影组样品经 LA-ICP-MS 测试微量元素, 测试结果见表 3。测试结果表明其中的微量元素具有以下特征。

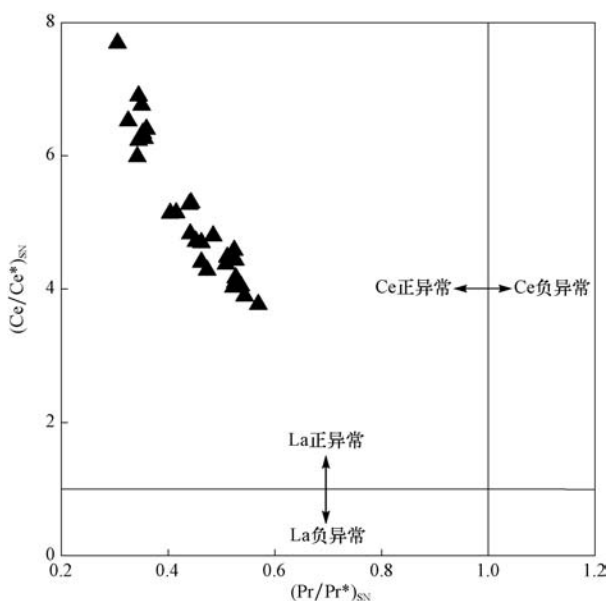


图 4 川南灯影组白云岩海水标准化的 Pr/Pr^* 和 Ce/Ce^* 相关性图

Fig. 4 Plot of seawater normalized Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* of the Dengying Formation dolomite in the southern Sichuan Basin

$$[(\text{Pr}/\text{Pr}^*)_\text{SN} = 2\text{Pr}/(\text{Ce}_\text{SN} + \text{Nd}_\text{SN})],$$

$$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_\text{SN} = 2\text{Ce}/(\text{La}_\text{SN} + \text{Pr}_\text{SN}). \text{Pr}/\text{Pr}^* < 1$$

表明存在 Ce 正异常, $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$ 表明存在 La 负异常。

下标 SN 代表海水标准化, 实心三角形代表本次研究白云岩。]

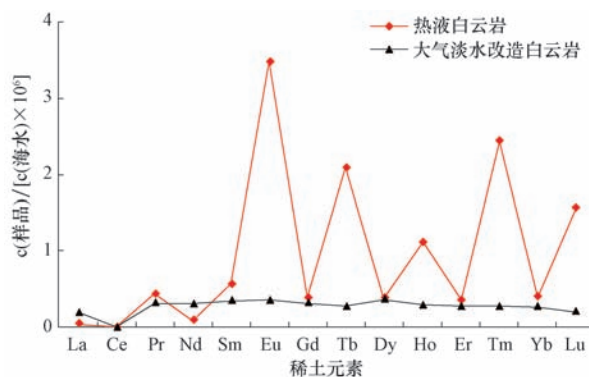


图 5 热液改造白云岩和大气降水改造白云岩稀土元素配分模式^[42] (修改)

Fig. 5 Plot of REE distribution patterns of dolomite reformed by hydrothermal fluids and meteoric water

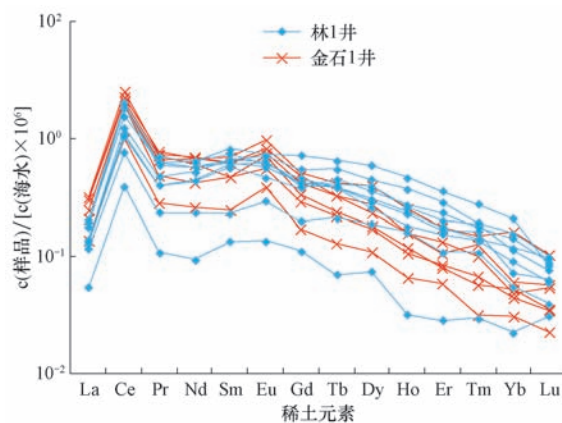


图 6 川南灯影组微晶-细晶白云岩海水标准化稀土元素配分模式

Fig. 6 Plot of seawater normalized REE distribution patterns of the micritic dolomite and fine-crystalline dolomite of the Dengying Formation in the southern Sichuan Basin

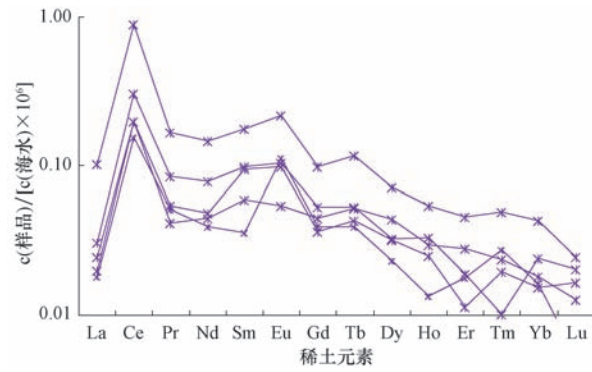


图 7 川南灯影组含角砾白云岩海水标准化
稀土元素配分模式

Fig. 7 Plot of seawater normalized REE distribution
patterns of breccia-dolomite of the Dengying
Formation in the southern Sichuan Basin

1) 研究区样品中 Sc (平均值为 0.49×10^{-6})、Th (平均值 0.01×10^{-6})、Hf (平均值 0.02×10^{-6}) 和 Zr (平均值 0.58×10^{-6}) 的含量,均远远低于它们在上地壳中的含量 ($Sc = 14.9 \times 10^{-6}$, $Th = 2.3 \times 10^{-6}$, $Hf = 5.8 \times 10^{-6}$, $Zr = 240 \times 10^{-6}$)^[56],表明研究区样品未受陆源沉积物的影响。

2) 根据前人的研究,高的 U/Th 值 (>1.25) 往往指示缺氧环境,低的 U/Th 值 (<0.75) 往往指示氧化环境^[57]。研究区白云岩的 U/Th 平均值为 6.82,除个别小于 1.25 外,其它样品均在大于 1.25 范围内,表明区内白云岩主要形成于相对还原的环境中。

3) 研究区样品 Sr 含量较低 (平均值 60×10^{-6}),小于 Derry 等^[58]提出的能较好代表均一化海水样品的 Sr 含量下限值 (200×10^{-6})。与施泽进等^[20]获得的四川东南部灯影组受到热液改造作用的白云石的 Sr 含量 (平均值为 63.3×10^{-6}) 相近。而前人在研究塔里

木盆地奥陶纪白云岩时,白云岩中的 Sr 含量出现随着埋深加大而减小的规律,认为 Sr 含量的减少可能与埋藏作用有关^[59]。因此,研究区样品很可能受到了热液流体或者埋藏成岩作用的影响。

4) 沉积物中 Sr 和 Ba 的总含量,以及总的 Sr/Ba 值,在一定程度上能够反映沉积区的某些气候信息。Sr/Ba 值可用来反映古盐度变化趋势,通常认为 $Sr/Ba > 1$ 为海相沉积, $Sr/Ba < 1$ 为陆相沉积^[60]。研究区灯影组白云岩 Sr/Ba 的平均值为 14.2,仅有一个样品的 $Sr/Ba < 1$ 。表明研究区灯影组白云岩沉积时海水的盐度较大,蒸发作用强。此外,金石 1 井白云岩的 Sr/Ba 值 (平均值 1.75) 明显低于林 1 井白云岩 Sr/Ba 值 (平均值 22.5),表明林 1 井白云岩形成时沉积环境蒸发作用更强,成岩流体来自高度咸化的海水。

5) 通常 Sr/Cu 值介于 1.3 ~ 5.0 指示潮湿气候,而大于 5.0 则指示干旱气候^[60]。研究区灯影组白云岩 Sr/Cu 值普遍很高 (平均值 84.2),表明区内灯影组白云岩沉积时研究区气候非常干旱。

4 结论

1) 灯影组白云岩碳、氧同位素特征表明,白云岩化流体主要来源于同期浓缩的海水。白云岩化发生于深埋藏的成岩环境,可能受到了热液流体的改造。

2) 川南地区灯影组白云岩样品的稀土元素配分特征表明成岩流体来源于海水,白云岩的沉积过程发生在相对封闭的还原环境中,且白云岩在成岩后期受到了热液流体的作用。川南地区灯影组的微-细晶白云岩和含角砾白云岩的具有相似的白云岩化流体来源,但含角砾白云岩在成岩后期受到了更强的热液流体作用。

表 3 川南灯影组白云岩微量元素分析结果

Table 3 Trace elements concentrations of the Dengying Formation dolomite in the southern Sichuan Basin

样品号	微量元素含量/ 10^{-6}								U/Th	Sr/Ba	Sr/Cu
	Sc	Th	Hf	Zr	Sr	Ba	Cu	U			
JS-1	0.47	0.015 0	0.008 1	0.16	47.1	17.80	2.27	0.007 1	0.484	2.65	20.72
JS-2	0.47	0.005 8	0.006 2	0.13	60.4	36.80	0.48	0.006 3	1.099	1.64	126.29
JS-3	0.48	0.005 3	0.008 1	0.15	85.0	58.90	0.37	0.006 9	1.312	1.44	229.96
JS-4	0.50	0.003 1	0.018 0	0.51	38.7	13.90	0.36	0.012 0	3.811	2.78	106.93
JS-5	0.46	0.005 3	0.009 4	0.22	45.9	30.90	1.14	0.011 0	1.975	1.49	40.37
JS-6	0.55	0.007 8	0.020 0	0.86	52.0	104.00	0.65	0.016 0	2.007	0.50	80.49
LY-1	0.50	0.040 0	0.009 9	0.30	51.2	4.99	1.54	0.270 0	6.684	10.26	33.25
LY-2	0.54	0.005 9	0.007 0	0.11	74.3	3.27	0.48	0.059 0	9.931	22.74	153.33
LY-3	0.47	0.005 1	0.009 6	0.35	85.8	2.40	0.85	0.050 0	9.847	35.82	101.34
LY-4	0.50	0.007 6	0.017 0	0.50	79.3	2.91	1.28	0.042 0	5.493	27.20	61.84
LY-5	0.51	0.004 9	0.079 0	3.28	84.4	2.41	1.37	0.025 0	5.188	34.97	61.61
LY-6	0.46	0.004 5	0.005 8	0.12	49.5	2.14	0.56	0.052 0	11.458	23.11	87.62
LY-7	0.49	0.004 3	0.011 0	0.12	55.9	2.87	0.74	0.052 0	12.112	19.46	75.05
LY-8	0.45	0.022 0	0.020 0	0.73	38.7	3.90	1.18	0.100 0	4.566	9.93	32.76
LY-9	0.53	0.028 0	0.026 0	1.16	44.7	2.33	0.87	0.730 0	26.372	19.19	51.23

3) 区内灯影组白云岩的微量元素特征表明,白云岩的沉积环境为蒸发作用强的干旱气候,且白云岩在成岩后期受到了热液流体或者埋藏成岩作用的影响。

4) 研究区灯影组白云岩的地球化学特征表明,白云岩沉积时的环境为蒸发作用强的干旱气候,白云化流体主要来源于海水。成岩过程发生于相对封闭的还原环境,且在后期埋藏过程中经历了埋藏白云岩石化作用以及热液流体的改造。

致谢:本文相关工作受国家重大专项“大型油气田及煤层气开发”(项目编号:2008ZX05005)、国家“973计划”项目“中国早古生代海相碳酸盐岩层系大型油气田形成机理与分布规律”(项目编号:2012CB214802)、中国石化股份公司“塔里木盆地深层优质碳酸盐岩储层成因与分布”项目(项目编号:P14038)联合资助。样品的制备与测试分析得到了中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室的大力支持,整个野外工作得到了中国石化、南京大学、成都理工大学等专家的详细指导,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Sun S Q. A reappraisal of dolomite abundance and occurrence in the Phanerozoic[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1994, 64(2): 396–404.
- [2] Warren J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2000, 52(s1–3): 1–81.
- [3] 方少仙,侯方浩,董兆雄. 上震旦统灯影组中非叠层石生态系兰细菌白云岩[J]. *沉积学报*, 2003, 21(1): 96–105.
Fang Shaoxian, Hou Fanhao, Dong Zhaoxiong. Non-stromatolite ecological system cyanobacteria dolostone in Dengying Formation of Upper-Sinian[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2003, 21(1): 96–105.
- [4] 赫云兰,刘波,秦善. 白云石化机理与白云岩成因问题研究[J]. *北京大学学报:自然科学版*, 2010, 46(6): 1010–1020.
He Yunlan, Liu Bo, Qin Shan. Study on the dolomitization and dolostone genesis[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, 46(6): 1010–1020.
- [5] HSÜ K J, Siegenthaler C. Preliminary experiments on hydrodynamic movement induced by evaporation and their bearing on the dolomite problem[J]. *Sedimentology*, 1969, 12(1–2): 11–25.
- [6] Badiozamani K. The dorag dolomitization model-application to the middle Ordovician of Wisconsin[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1973, 43(4): 965–984.
- [7] Adams J E, Rhodes M L. Dolomitization by seepage refluxion[J]. *AAPG Bulletin*, 1960, 44(12): 1912–1920.
- [8] 朱东亚,金之钧,孙冬胜,等. 南方震旦系灯影组热液白云岩化及其对储层形成的影响研究—以黔中隆起为例[J]. *地质科学*, 2014, 49(1): 161–175.
Zhu Dongya, Jin Zhijun, Sun Dongsheng, et al. Hydrothermally dolomitized reservoir bed in Sinian Dengying formation, northern China: An example from Central Guizhou Uplift[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2014, 49(1): 161–175.
- [9] Davies G R, Smith L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1641–1690.
- [10] 李波,颜佳新,刘喜停,等. 白云岩有机成因模式: 机制、进展与意义[J]. *古地理学报*, 2010, 12(6): 699–710.
Li Bo, Yan Jiaxin, Liu Xiting, et al. The organogenic dolomite model: mechanism, progress and significance[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2010, 12(6): 699–710.
- [11] Luczaj J. Evidence against the Dorag (mixing-zone) model for dolomitization along the Wisconsin Archa case for hydrothermal diagenesis[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1719–1738.
- [12] Melim L A, Swart P K, Eberli G P. Mixing-zone diagenesis in the subsurface of Florida and the Bahamas[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2004, 74(6): 904–913.
- [13] Smith L B. Origin and reservoir characteristics of Upper Ordovician Trenton black river hydrothermal dolomite reservoirs in New York[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1691–1718.
- [14] Lonnee J, Machel H G. Pervasive dolomitization with subsequent hydrothermal alteration in the Clarke lake gas field, Middle Devonian Slave Point Formation, British Columbia, Canada[J]. *AAPG Bulletin*, 2006, 90(11): 1739–1761.
- [15] 韩晓涛,鲍征宇,谢淑云. 四川盆地西南中二叠统白云岩的地球化学特征及其成因[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2016, 01(41): 167–176.
Han Xiaotao, Bao Zhengyu, Xie Shuyun. Origin and geochemical characteristics of dolomites in the Middle Permian formation SW Sichuan Basin, China[J]. *Earth Science*, 2016, 41(1): 167–176.
- [16] 由雪莲,孙枢,朱井泉,等. 微生物白云岩模式研究进展[J]. *地学前缘*, 2011, 18(4): 52–64.
You Xuelian, Sun Shu, Zhu Jingquan, et al. Progress in the study of microbial dolomite model[J]. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences (Beijing); Peking University)*, 2011, 18(4): 52–64.
- [17] 朱东亚,张殿伟,张荣强,等. 深层白云岩储层油充注对孔隙保存作用研究[J]. *地质学报*, 2015, 89(4): 794–804.
Zhu Dongya, Zhang Dianwei, Zhang Rongqiang, et al. Role of oil charge in preservation of deep dolomite reservoir space[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2015, 89(4): 794–804.
- [18] 张学丰,刘波,蔡忠贤,等. 白云岩化作用与碳酸盐岩储层物性[J]. *地质科技情报*, 2010, 29(3): 79–85.
Zhang Xuefeng, Liu Bo, Cai Zhongxian, et al. Dolomitization and carbonate reservoir formation[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2010, 29(3): 79–85.
- [19] 王国芝,刘树根,李娜,等. 四川盆地北缘灯影组深埋白云岩优质储层形成与保存机制[J]. *岩石学报*, 2014(03): 667–678.
Wang Guozhi, Liu Shugen, Li Na, et al. Formation and preservation mechanism of high quality reservoir in deep burial dolomite in the Dengying Formation on the Northern margin of the Sichuan Basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(3): 667–678.
- [20] 施泽进,王勇,田亚铭,等. 四川盆地东南部震旦系灯影组藻云岩胶结作用及其成岩流体分析[J]. *中国科学:地球科学*, 2013, 43(2): 317–328.
Shi Zejin, Wang Yong, Tian Yaming, et al. Cementation and diagenetic fluid of algal dolomites in the Sinian Dengying Formation in South-eastern Sichuan Basin[J]. *Science China: Earth Science*, 2013, 43

- (2):317-328.
- [21] 斯春松,郝毅,周进高,等. 四川盆地灯影组储层特征及主控因素[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2014,41(3):266-273.
Si Chunsong, Hao Yi, Zhou Jingao, et al. Characteristics and controlling factors of reservoir in Sinian Dengying Formation, Sichuan Basin, China[J]. Journal of ChengDu University of Technology (Science & Technology Edition), 2014, 41(3):266-273.
- [22] 方响,谢淑云,何治亮,等. 基于岩石薄片的鲕粒碳酸盐岩地球化学溶蚀[J]. 地球科学-中国地质大学学报,2016,41(5):779-791.
Fang Yang, Xie Shuyun, He Zhiliang, et al. Thin section-based geochemical dissolution of ooid carbonates[J]. Earth Science, 2016, 41(5):779-791.
- [23] 王兴志,方少仙,黄继祥,等. 四川盆地西南部震旦系白云岩成岩过程中的孔隙演化[J]. 沉积学报,2000,4(18):549-553.
Wang Xingzhi, Fang Shaoxian, Huang Jixiang, et al. Evolution of porosity in the process of Sinian dolostone diagenesis in Southwest Sichuan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2000, 4(18):549-553.
- [24] 李宗银,姜华,汪泽成,等. 构造运动对四川盆地震旦系油气成藏的控制作用[J]. 天然气工业,2014,34(3):23-30.
Li Zongyin, Jiang Hua, Wang Zecheng, et al. Control of tectonic movement on hydrocarbon accumulation in the Sinian strata, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(3):23-30.
- [25] 姚根顺,郝毅,周进高,等. 四川盆地震旦系灯影组储层储集空间的形成与演化[J]. 天然气工业,2014,34(3):31-37.
Yao Genshun, Hao Yi, Zhou Jingao, et al. Formation and evolution of reservoir spaces in the Sinian Dengying Formation of the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(3):31-37.
- [26] 王士峰,向芳. 资阳地区震旦系灯影组白云岩成因研究[J]. 岩相古地理,1999,19(3):21-29.
Wang Shifeng, Xiang Fang. The origin of the dolostones from the Sinian Dengying Formation in the Dengying Formation in the Ziyang district, Sichuan[J]. Sedimentary Facies and Palaeogeography, 1999, 19(3):21-29.
- [27] 张杰, Jones Brian, 张建勇. 不同埋藏深度交代白云石晶体结构及其对白云岩储层研究的意义[J]. 中国石油勘探,2014,19(3):21-28.
Zhang Jie, Jones B, Zhang Jianyong. Crystal structure of replacement dolomite with different buried depths and its significance to study of dolomite reservoir[J]. China Petroleum Exploration, 2014, 19(3):21-28.
- [28] 宋光永,刘树根,黄文明,等. 川东南丁山-林滩场构造灯影组热液白云岩特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2009(6):706-715.
Song Guangyong, Liu Shugen, Huang Wenming, et al. Characteristics of hydrothermal dolomite of Upper Sinian Dengying Formation in the Dingshan-Lintanchang structural zone, Sichuan Basin, China[J]. Journal of ChengDu University of Technology (Science & Technology Edition), 2009(6):706-715.
- [29] 李英强,何登发,文竹. 四川盆地及邻区晚震旦世古地理与构造-沉积环境演化[J]. 古地理学报,2013,15(2):231-245.
Li Yingqiang, He Dengfa, Wen Zhu. Palaeogeography and tectonic-depositional environment evolution of the late Sinian in Sichuan Basin and adjacent areas[J]. Journal of Palaeogeography, 2013, 15(2):231-245.
- [30] 邹才能,杜金虎,徐春春,等. 四川盆地震旦系-寒武系特大型气田形成分布、资源潜力及勘探发现[J]. 石油勘探与开发,2014,41(3):278-293.
Zou Caineng, Du Jinhu Xu Chunhui, et al. Formation, distribution, resource potential and discovery of the Sinian Cambrian giant gas field, Sichuan Basin, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3):278-293.
- [31] 周吉岭,李国蓉,高鱼伟,等. 川南地区震旦系灯影组白云岩地球化学特征及形成机制[J]. 东北石油大学学报,2015,39(3):67-75.
Zhou Jiling, Li GouRong, Gao Yuwei, et al. Geochemical characteristics and formation mechanism of the dolomite of Upper Sinian Dengying Formation in Southern Sichuan[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2015, 39(3):67-75.
- [32] Keith M L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1964, 28(10-11):1787-1816.
- [33] Liu Y, Zong K, Kelemen P B, et al. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole; subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates[J]. Chemical Geology, 2008, 247(s1-2):133-153.
- [34] 贺训云,寿建峰,沈安江,等. 白云岩地球化学特征及成因-以鄂尔多斯盆地靖西马五段中组合为例[J]. 石油勘探与开发,2014,41(3):375-384.
He Xunyun, Shou Jianfeng, Sheng Anjiang, et al. Geochemical characteristics and origin of dolomite: A case study from the middle assemblage of Majiagou Formation Member 5 of the west of Jingbian Gas field, Ordos Basin, North China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3):375-384.
- [35] 陈梅,王龙樟,张雄,等. C、O 同位素在川东北碳酸盐岩储层研究中的应用[J]. 沉积学报,2011,29(2):217-225.
Chen Mei, Wang Longzhang, Zhang Xiong, et al. Application of carbon and oxygen isotope to carbonate reservoirs in Northeast Sichuan Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2011, 29(2):217-225.
- [36] 陈荣坤. 稳定氧碳同位素在碳酸盐岩成岩环境研究中的应用[J]. 沉积学报,1994,12(4):11-21.
Chen Rongkun. Application of stable oxygen and carbon isotope in the research of carbonate diagenetic environment[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 12(4):11-21.
- [37] 黄志诚,陈智娜,刘燕,等. 中国南方灯影期海洋碳酸盐岩原始 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 组成及海水温度[J]. 古地理学报,1999,1(3):1-7.
Huang Zhicheng, Chen Zhina, Liu Yan, et al. Primary $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in marine carbonates and the sea water temperature of Dengyingxia age in South China [J]. Journal of Palaeogeography, 1999, 1(3):1-7.
- [38] 胡忠贵,郑荣才,周刚,等. 川东邻水-渝北地区石炭系古岩溶储层稀土元素地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志,2009,28(1):37-44.
Hu Zhonggui, Zheng Rongcai, Zhou Gang, et al. REE geochemical characteristics of paleokarst reservoirs in Huanglong Formation of Linshui (Eastern Sichuan)-northern Chongqing area [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2009, 28(1):37-44.
- [39] 钱一雄,蔡习尧,刘忠宝,等. 塔里木盆地卡塔克南缘中2井良里塔格组碳酸盐岩沉积地球化学特征[J]. 现代地质,2009,23(4):631-637.
Qian Yixiong, Cai Xiyao, Liu Zhongbao, et al. Characteristic of sedimentary geochemistry of carbonate rock in Lianglitaga formation of the Upper Ordovician, Southern margin of Katakke Uplift, Tarim Basin

- [J]. *Geoscience*, 2009, 23(4): 631–637.
- [40] 高长林, 叶德嫫, 方成名. 下扬子早古生代碳酸盐岩的稀土元素特征及其意义[J]. *油气藏评价与开发*, 2011, 1(1): 1–6.
Gao Changlin, Ye Deliao, Fang Chengming. Characteristics and significance of carbonate rocks REE during early Palaeozoic in lower Yangtze region[J]. *Reservoir Evaluation and Development*, 2011, 1(1): 1–6.
- [41] 胡忠贵, 郑荣才, 胡九珍, 等. 川东-渝北地区黄龙组白云岩储层稀土元素地球化学特征[J]. *地质学报*, 2009, 83(6): 782–790.
Hu Zhonggui, Zheng Rongcai, Hu Jiuzhen, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements of Huanglong Formation dolomites reservoirs in Eastern Sichuan-Northern Chongqing area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(6): 782–790.
- [42] 胡文瑄, 陈琪, 王小林, 等. 白云岩储层形成演化过程中不同流体作用的稀土元素判别模式[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 31(6): 810–818.
Hu Wenxuan, Chen Qi, Wang Xiaolin, et al. REE models for the discrimination of fluids in the formation and evolution of dolomite reservoirs[J]. *Oil & Gas Geology*, 2011, 31(6): 810–818.
- [43] Miura N, Asahara Y, Kawabe I. Rare earth element and Sr isotopic study of the middle permian limestone-dolostone sequence in Kuzuu area, central Japan; Seawater tetrad effect and Sr isotopic signatures of seamount-type carbonate rocks[J]. *Journal of Earth & Planetary Science Nagoya University*, 2004, 51: 11–35.
- [44] Wang L, Hu W, Wang X, et al. Seawater normalized REE patterns of dolomites in Geshan and Panlongdong sections, China; Implications for tracing dolomitization and diagenetic fluids[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 56: 63–73.
- [45] 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.
- [46] Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate; implications for ocean chemistry and continental erosion history[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(15): 2509–2525.
- [47] Tanaka K, Miura N, Asahara Y, et al. Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of southern Chichibu Terrane, central Japan; Implication for incorporation process of seawater REE into limestones[J]. *Geochemical Journal*, 2003, 37(2): 163–180.
- [48] Leybourne M I, Johannesson K H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides; fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(24): 5962–5983.
- [49] Kawabe I, Toriumi T, Ohta A, et al. Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect[J]. *Geochemical Journal*, 1998, 32(4): 213–229.
- [50] Qing H, Mountjoy E W. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin; implications for fluid–rock ratios during dolomitization[J]. *Sedimentology*, 1994, 41(4): 787–804.
- [51] Webb G E, Kamber B S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites; a new shallow seawater proxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(9): 1557–1565.
- [52] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67(1): 70–78.
- [53] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3): 219–230.
- [54] 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义[J]. *地质科技情报*, 2000, 19(1): 27–30.
Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, et al. REE composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2000, 19(1): 27–30.
- [55] 王旭, 沈建伟, 陈代钊, 等. 塔里木盆地柯坪-巴楚地区早古生代白云岩类型及微量元素地球化学特征[J]. *矿物岩石*, 2011, 31(2): 23–32.
Wang Xu, Shen Jianwei, Chen Daizhao, et al. Dolomite types and trace element geochemistry of the early Paleozoic strata in the Keping-Bachu area, Tarim Basin[J]. *Mineral Petrol*, 2011, 31(2): 23–32.
- [56] Taylor S R, McLennan S M, Armstrong R L, et al. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks and discussion[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1981, 301(4): 381–399.
- [57] Jones B, Manning D A. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1): 111–129.
- [58] Derry L A, Keto L S, Jacobsen S B, et al. Sr isotopic variations in Upper Proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(9): 2331–2339.
- [59] 张学丰, 胡文瑄, 张军涛, 等. 塔里木盆地奥陶统白云岩化流体来源的地球化学分析[J]. *地学前缘*, 2008, 15(2): 80–89.
Zhang Xuefeng, Hu Wenxuan, Zhang Juntao, et al. Geochemical analyses on dolomitizing fluids of Lower Ordovician carbonate reservoir in Tarim basin[J]. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing; Peking University)*, 2008, 15(2): 80–89.
- [60] 倪善芹, 侯泉林, 王安建, 等. 碳酸盐岩中铈元素地球化学特征及其指示意义-以北京下古生界碳酸盐岩为例[J]. *地质学报*, 2011, 84(10): 1510–1516.
Ni Shanqin, Hou Quanlin, Wang Anjian, et al. Geochemical Characteristics of Carbonate Rocks and Its Geological Implications-Taking the Lower Palaeozoic Carbonate Rock of Beijing Area as an Example[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 84(10): 1510–1516.

(编辑 张亚雄)