

中扬子京山地区方解石脉成因及其对油气保存的指示意义

高 键¹,何 生¹,何治亮²,周 雁²,赵明亮¹

(1. 中国地质大学 构造与油气资源教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

2. 中国石化 石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:野外观察中扬子京山地区逆冲推覆带和冲断褶皱带内奥陶系、二叠系和三叠系发育多期沿裂缝分布的方解石脉。通过稀土元素(REE),电子探针,氧同位素,流体包裹体分析及盆地模拟对方解石脉成因进行了研究。奥陶系和三叠系方解石脉REE呈现轻稀土元素(LREE)富集,重稀土元素(HREE)亏损,明显的正铕(Eu)异常,说明成脉流体受到了热液流体的影响;二叠系方解石脉REE总量低,LREE低度富集,HREE配分曲线平坦,中等程度负铈(Ce)异常,显示成脉流体为大气淡水成因。根据电子探针Fe,Mn元素分析,部分奥陶系方解石脉成因与其围岩碳酸盐溶解有关;二叠系方解石脉成因主要与大气淡水淋滤碳酸盐成分有关,三叠系方解石脉成因与其他层位海相碳酸盐成分有关。利用氧同位素温度和流体包裹体均一温度,结合研究区虚拟井的埋藏史和热史模拟结果,推测3套地层裂缝方解石脉体形成深度约在2 000~2 500 m,形成时间约为距今150~60 Ma。综合方解石脉地球化学特征分析认为,燕山期构造挤压抬升作用伴随的热液流体、成岩流体及地表水下渗作用使京山地区油气保存条件遭受了一定程度的破坏。

关键词:稀土元素;氧同位素;方解石脉体;油气保存;中扬子地区

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

Genesis of calcite vein and its implication to petroleum preservation in Jingshan region, Mid-Yangtze

Gao Jian¹, He Sheng¹, He Zhiliang², Zhou Yan², Zhao Mingliang¹

(1. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China; 2. Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Field observation shows that multiple phases of calcite veins occur along fractures in the Ordovician, Permian and Triassic of overthrust belts and fold-thrust belts in Jingshan region, Mid-Yangtze. Using rare earth elements (REE), electron microprobe, oxygen isotope, fluid inclusions and basin modeling, this paper analyzed the genesis of these calcite veins. The REE of calcite veins in the Ordovician and Triassic are characterized by enrichment of LREE, loss of HREE and obvious positive Eu anomaly, indicating that their vein-forming fluids were affected by hydrothermal fluids. Calcite veins in the Permian feature in low REE, only slight enrichment of LREE, flat HREE patterns, and the presence of a moderate negative Ce anomaly, implying that their vein-forming fluids originated from meteoric water infiltration. Analysis of Fe and Mn through electron microprobe indicates that some calcite veins in the Ordovician were derived from the dissolution of surrounding carbonate rocks, the calcite veins in the Permian were derived from leaching and dissolution of carbonates by meteoric water, and those in the Triassic were related to the dissolution of carbonate derived from other horizons. Combined with burial and thermal history modeling of pseudo-wells, analysis of oxygen isotope temperatures and homogenized temperature of fluid inclusions show that the calcite vines filling fractures in these 3 sequences were formed at 150~60 Ma ago at burial depth in the range from 2 000 m to 2 500 m. Based on a comprehensive analysis of geochemical behaviors of the calcite veins, it is believed that hydrothermal fluids, vein-forming fluids and meteoric water infiltration associated with tectonic compression and uplifting during Yanshan Orogeny may have damaged petroleum preservation conditions in Jingshan region to some extent.

Key words: rare earth element, oxygen isotope, calcite vein, petroleum preservation, Middle Yangtze region

南方海相地层是近年来中国油气勘探重点关注的领域之一,被誉为继陆相油气之后中国油气事业的“二

次创业”^[1]。中国海相地层经历了多期构造运动的叠加和改造,油气藏的保存条件受到多次影响甚至遭到

收稿日期:2013-10-20;修订日期:2013-12-30。

第一作者简介:高键(1988—),男,博士研究生,油气成藏机理及盖层评价。E-mail:805680459@qq.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(40739904);国家科技重大专项(2011ZX05005-002)。

破坏,因此油气保存条件评价成为南方海相地层油气资源评价和勘探的关键^[2-5]。裂缝是盆地流体活动的重要通道,裂缝充填物为研究古流体信息提供了重要线索。方解石脉是中扬子海相地层裂缝充填物的重要成分,研究方解石脉成因能够很好反映成岩流体的性质、沉积环境的封闭与开放等信息。前人在这方面研究做过大量工作,取得了重要的研究成果^[6-13]。

稀土元素组成的研究是示踪成岩流体来源及演化的重要手段,稀土元素在地质作用过程中往往做为一个整体进行运移,其地球化学行为具有一定的可预见性,近年来,随着稀土元素测试精度的提高,在示踪成矿物质来源方面,稀土元素起着可与稳定同位素相比拟的重要作用。本文试图通过研究裂隙中充填的方解石脉的稀土元素、氧同位素、电子探针成分等信息揭示方解石脉形成的水介质环境,探讨方解石脉形成的时期和深度,进而判断油气保存单元的封闭特征。

1 区域地质背景

京山地区在构造位置上处于中扬子东北缘中部,中扬子区上震旦统一中三叠统发育海相沉积,其海相勘探区分为鄂西渝东区、湘鄂西区及江汉平原区 3 个区块,区块内的构造主要以复式向斜和复式背斜构造为主。其中,江汉平原区内按照变形特征进一步划分若干个次级构造单元:巴洪冲断背斜、黄陵背斜、宜都-鹤峰复背斜、桑植-石门复向斜、当阳复向斜、乐乡关-潜江复背斜、崇阳-通山背斜带、沉湖-土地堂复向斜(图 1)。江汉平原区中生界、古生界经历了印支期、早燕山期、晚燕山期-喜马拉雅期等多期构造运动的叠加和改造,构造变形强烈而复杂,其中早燕山运动在区内表现强烈,是控制古生界和中生界构造变形的构造运动。多期构造的改造和叠加,形成了该区多旋回、多层系、多烃源层、油气多期成藏的特点^[14-15]。

研究区大地构造属沉湖-土地堂复向斜东北缘,秦岭-大别造山带前锋位置(图 1)。由于燕山期南北向挤压作用的影响,区内褶皱和断裂构造发育。

2 样品采集与分析

本次研究采集了京山断裂带以南褶皱冲断带宜家岭向斜东翼,香山埠向斜南翼以及京山断裂带以北的逆冲推覆带内碳酸盐岩地层中未受到风化的含方解石脉体灰岩岩样,主要研究层位为奥陶系、二叠系和三叠系(图 1)。

奥陶系岩性以深灰色灰岩、生物碎屑灰岩为主,方解石脉体充填节理缝,脉宽 0.5~6.0 cm,沿节理发育连续性较好。方解石结晶颗粒相对较小,白色、黄白

色,部分节理面上的方解石脉中含黄铁矿(图 2a)。

二叠系为下二叠统的栖霞组,上部为深灰色瘤状灰岩,燧石结核灰岩;中部为含生物碎屑灰岩;下部为硅质岩与厚层灰岩互层,底部为炭质泥岩。除底部炭质泥岩地层未见方解石脉外,其他地层均有方解石脉发育。方解石脉体大致可以分为两种类型:一类为张性的层内节理脉体,宽 1~2 cm,脉体延续性较差,另一类为压性剪节理缝隙中充填方解石脉体,宽度一般小于 1 cm,连续性好。方解石结晶颗粒相对较大,白色、黄白色。部分充填脉体的缝隙中可见有液态石油(图 2b)。

三叠系岩性为中厚层状灰色灰岩,薄层状深灰色灰岩。大多数节理充填方解石脉体,节理以剪节理为主,裂缝的贯穿性好。脉体从几何形态上可以分为两类,一类为薄脉体宽度小于 0.5 cm,另一类相对较厚的脉体局部宽度达 5 cm 左右。方解石晶形较好,为等轴晶体颗粒,半径 0.2 cm,白色、乳白色(图 2c)。

整体上不同层位方解石脉主要是沿节理缝发育,脉体宽度较小,宏观上的交切关系不明显。由于构造挤压隆升作用可造成裂缝和节理缝产生,导致地层流体活动、地表水渗入和水化学环境改变。因此,推测方解石脉的形成与构造挤压隆升断裂作用以及节理的形成时期具有一致性。

将方解石样品碎至 20~40 目,在双目镜下将杂质剔除,使方解石的纯度达到 99% 以上,最后将纯净的方解石用玛瑙研钵研磨至 200 目,用于稀土元素和氧同位素分析。本次完成 9 块方解石脉样品的稀土元素分析,分析仪器为 Agilent7500a 等离子体质谱仪(ICP-MS);完成 20 块方解石脉样品的氧同位素测试,分析采用了标准 100% 磷酸法,使用的质谱仪型号为 MAT251EM, $\delta^{18}\text{O}$ 以 PDB 为标准,测试误差 0.02‰;完成 7 块方解石脉和围岩样品的 12 个测点电子探针微区成分分析,分析仪器为 JCXA-733;稀土元素、氧同位素和电子探针微区成分分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。还有完成 7 块方解石脉样品流体包裹体均一温度测定,获得均一温度测值 115 个,测试仪器为 NIKON-LV100 双通道荧光-透射光显微镜,Linkam-THMSG 600 冷热台,测温误差为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 方解石脉稀土元素地球化学特征

稀土元素(REE)含量和特征参数见表 1 和表 2,稀土元素配分模式图见图 3。本文使用北美页岩平均值对研究区方解石稀土元素进行标准化,表征 REE 组成的参数有 ΣREE ,轻稀土元素(LREE)/重稀土元素(HREE), δEu , δCe ,镧(La)/铽(Yb),钇(Y)/铈(Ho)。

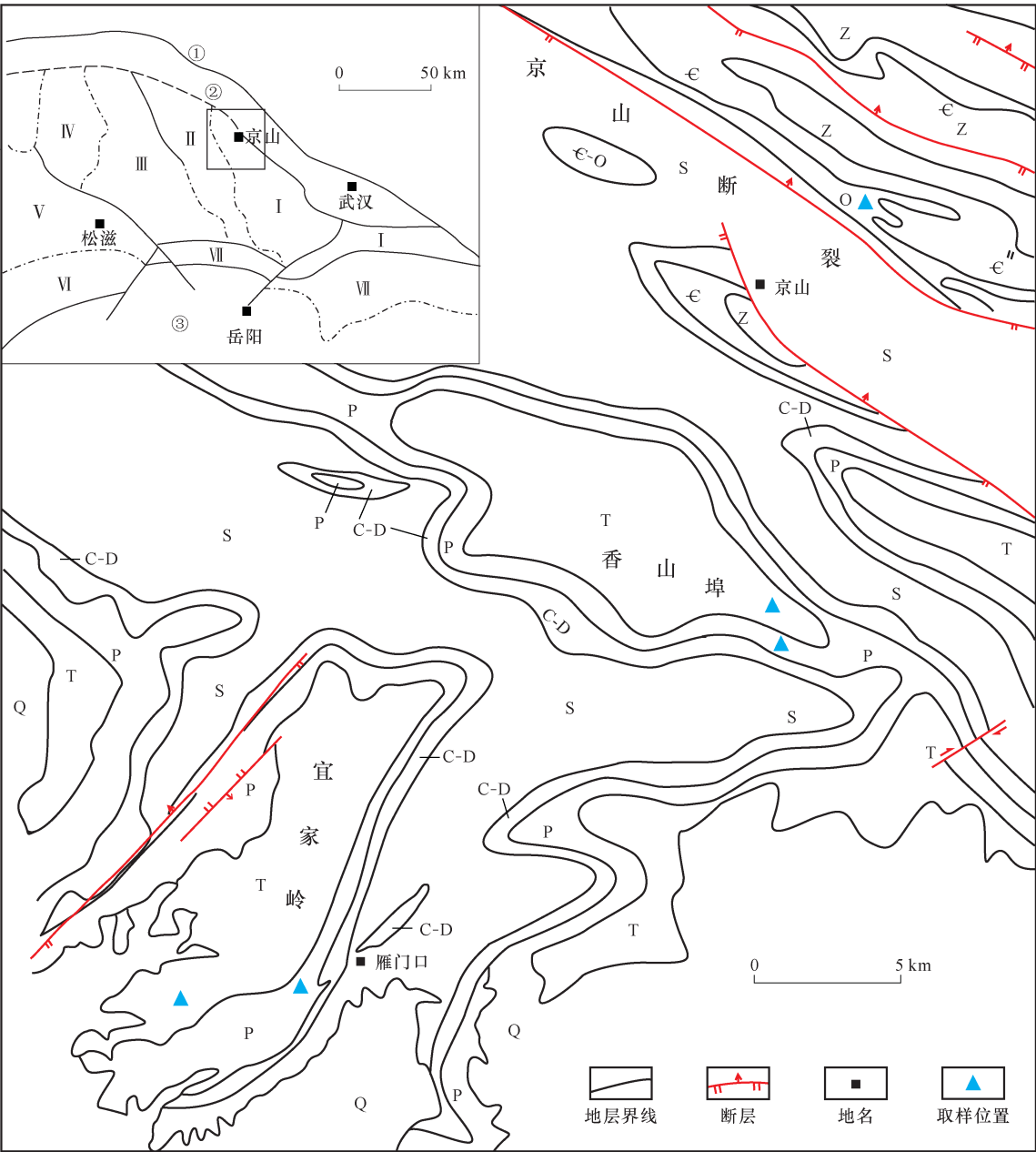


图1 中扬子北缘京山地区构造纲要及取样位置

Fig. 1 Structural outline of Jingshan region at the northern margin of Mid-Yangtze and the sampling locations

①秦岭-大别逆冲推覆带;②巴洪冲断带;③江南-雪峰隆起带

- I. 沉湖-土地堂复向斜; II. 乐乡关-潜江复背斜; III. 当阳复背斜; IV. 黄陵背斜;
V. 宜都-鹤峰复背斜; VI. 桑植-石门复向斜; VII. 重阳-通山背斜冲向带



图2 京山地区三叠系、二叠系和奥陶系方解石脉野外露头特征

Fig. 2 Characteristics of calcite veins on outcrops of the Triassic, Permian and Ordovician in Jingshan region

a. 京山断裂带北部奥陶系方解石脉; b. 雁门口镇二叠系方解石脉; c. 宜家岭向斜南部三叠系方解石脉

表 1 京山地区三叠系、二叠系和奥陶系方解石脉稀土元素含量

Table 1 REE contents of calcite veins of the Triassic,Permian and Ordovician in Jingshan region

层位	样品号	稀土元素含量/ 10^{-6}														
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
三叠系	T-1	2.010	3.600	0.390	1.360	0.230	0.200	0.190	0.025	0.120	0.022	0.055	0.006	0.035	0.005	0.960
	T-2	5.100	9.330	0.940	3.220	0.530	0.130	0.420	0.057	0.330	0.055	0.140	0.018	0.100	0.010	2.030
	T-3	3.960	7.490	0.780	2.830	0.470	0.110	0.420	0.063	0.350	0.059	0.170	0.019	0.097	0.015	2.030
二叠系	P-6	4.230	8.270	1.350	5.980	1.070	0.210	1.000	0.130	0.650	0.120	0.280	0.033	0.160	0.025	5.200
	P-7	0.120	0.200	0.032	0.130	0.029	0.006	0.026	0.004	0.027	0.006	0.017	0.002	0.012	0.003	0.230
	P-8	0.820	1.420	0.240	1.120	0.250	0.051	0.310	0.045	0.290	0.058	0.170	0.019	0.100	0.017	2.550
	P-9	1.380	2.870	0.310	1.220	0.210	0.052	0.190	0.029	0.150	0.027	0.084	0.012	0.062	0.009	1.150
奥陶系	O-1	5.040	11.300	1.400	5.590	1.100	0.410	0.970	0.130	0.720	0.120	0.310	0.038	0.190	0.027	4.830
	O-2	1.730	3.340	0.470	2.010	0.410	0.170	0.460	0.065	0.390	0.064	0.170	0.026	0.120	0.019	2.740
NASC 标准化值 ^[26]		32.000	73.000	7.900	33.000	5.700	1.240	5.200	0.850	5.800	1.040	3.400	0.500	3.100	0.480	

表 2 京山地区三叠系、二叠系和奥陶系方解石脉稀土元素特征参数

Table 2 REE characteristic parameters of calcite veins of the Triassic,Permian and Ordovician in Jingshan region

层位	样品号	$\Sigma \text{REE}/10^{-6}$	$\Sigma \text{LREE}/10^{-6}$	$\Sigma \text{HREE}/10^{-6}$	$\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$	$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$	δEu	δCe
三叠系	T-1	8.247 9	7.790 0	0.457 9	17.012 4	5.563 4	4.200 6	0.885 6
	T-2	20.379 8	19.250 0	1.129 8	17.038 4	4.940 6	1.209 8	0.928 1
	T-3	16.833 0	15.640 0	1.193 0	13.109 8	3.954 9	1.087 0	0.928 2
二叠系	P-6	23.508 0	21.110 0	2.398 0	8.803 2	2.561 1	0.891 3	0.753 8
	P-7	0.613 2	0.516 7	0.096 5	5.354 4	0.968 8	0.911 4	0.703 0
	P-8	4.910 0	3.901 0	1.009 0	3.866 2	0.794 3	0.804 3	0.697 2
	P-9	6.604 5	6.042 0	0.562 5	10.741 3	2.156 3	1.143 0	0.955 7
奥陶系	O-1	27.345 0	24.840 0	2.505 0	9.916 2	2.569 7	1.742 7	0.926 5
	O-2	9.444 0	8.130 0	1.314 0	6.187 2	1.396 6	1.718 7	0.806 8

注： $\delta \text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_{\text{N}}/(\text{Sm}_{\text{N}}^* \cdot \text{Gd}_{\text{N}})^{1/2}$ ， Eu_{N} ， Sm_{N} ， Gd_{N} 分别为该元素实测值的 NASC 标准化值；
 $\delta \text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_{\text{N}}/(\text{La}_{\text{N}}^* \cdot \text{Pr}_{\text{N}})^{1/2}$ ， Ce_{N} ， La_{N} ， Pr_{N} 分别为该元素实测值的 NASC 标准化值^[16]。

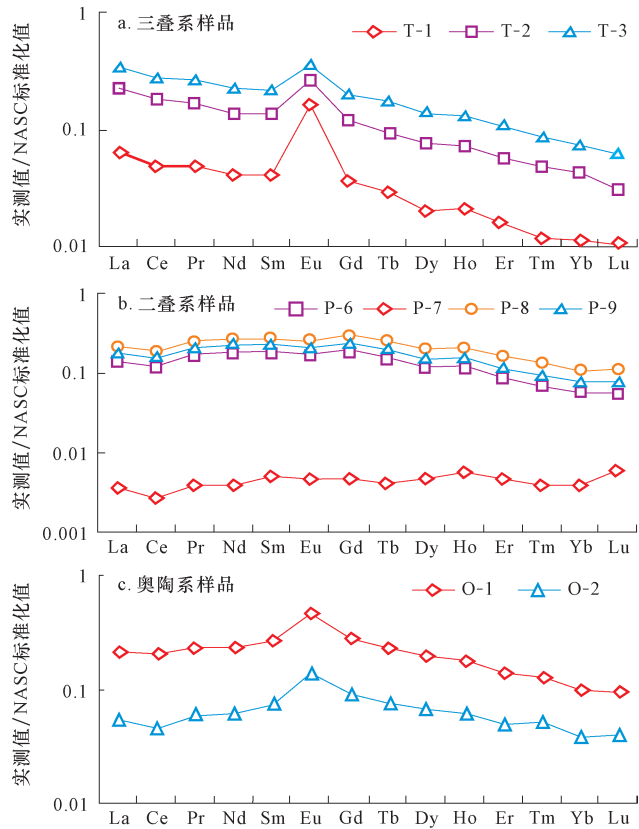


图 3 京山地区三叠系、二叠系和奥陶系方解石脉稀土配分模式
Fig. 3 REE distribution patterns of calcite veins of the Triassic, Permian and Ordovician in Jingshan region

3.1 奥陶系方解石脉稀土元素特征

奥陶系方解石脉稀土总量较低， $\Sigma \text{REE} = 9.444 \times 10^{-6} \sim 27.345 \times 10^{-6}$ ，平均值为 18.3945×10^{-6} ，约为北美页岩的 1/8。 ΣHREE 平均值为 1.9095×10^{-6} ， $\text{LREE}/\text{HREE} = 6.1872 \sim 9.9162$ ，平均值为 8.0517， $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 平均值为 1.9832。奥陶系方解石中 LREE 相对 HREE 富集，稀土配分模式属于轻稀土低度富集型，REE 配分曲线向右倾。 $\delta \text{Eu} = 1.7187 \sim 1.7427$ ，平均值为 1.7307，Eu 存在明显的正异常，方解石中 Eu 富集明显； $\delta \text{Ce} = 0.8068 \sim 0.9265$ ，平均值为 0.8667，存在中等偏弱的负 Ce 异常。奥叠系方解石脉样品的 Y/Ho 均值为 41.5313。

3.2 二叠系方解石脉稀土元素特征

二叠系方解石脉稀土总量较低， $\Sigma \text{REE} = 0.6132 \times 10^{-6} \sim 23.508 \times 10^{-6}$ ，平均值为 8.9089×10^{-6} ，约为北美页岩的 1/16。 HREE 平均值为 1.0165×10^{-6} ， $\text{LREE}/\text{HREE} = 3.8662 \sim 10.7413$ ，平均值为 7.1913， $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 平均值为 1.6201，二叠系方解石中 LREE 相对 HREE 富集，稀土配分模式属于轻稀土低度富集型，REE 配分曲线向右倾。 $\delta \text{Eu} = 0.8043 \sim 1.1430$ ，平均值为 0.93751，Eu 存在微弱的负异常； $\delta \text{Ce} = 0.6972 \sim$

0.955 7,平均值为 0.777 4,Ce 存在中等程度的负异常。二叠系方解石脉样品的 Y/Ho 均值为 42.218 6。

3.3 三叠系方解石脉稀土总量与奥陶系方解石脉相近

三叠系方解石脉稀土总量与奥陶系方解石脉相近, $\Sigma \text{REE} = 8.247\ 9 \times 10^{-6} \sim 20.379\ 8 \times 10^{-6}$,平均值为 $15.153\ 6 \times 10^{-6}$,约为北美页岩的 1/10。 ΣHREE 平均值为 $0.926\ 9 \times 10^{-6}$, $\text{LREE}/\text{HREE} = 13.109\ 8 \sim 17.038\ 4$,平均值为 15.720 2, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 平均值为 4.819 6。三叠系方解石中轻稀土元素相对富集明显,轻重稀土分馏明显,属于轻稀土中度富集型,REE 配分曲线向右倾。 $\delta\text{Eu} = 1.087\ 0 \sim 4.200\ 6$,平均值为 2.165 8, Eu 存在更显著的正异常; $\delta\text{Ce} = 0.885\ 6 \sim 0.928\ 2$,平均值为 0.982 0,Ce 异常不明显。三叠系方解石脉样品的 Y/Ho 均值为 38.317 4。

4 方解石脉温度特征

研究区样品薄片观察方解石脉体未发现重结晶的特征,因此方解石脉体¹⁸O 丰度的高低主要受控于成岩期温度和地层水¹⁸O 的丰度,在 0 ~ 500 ℃ 范围内 $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 系统中¹⁸O 分馏系数 α 与热力学温度 T 存在如下关系^[17-18]:

$$1\ 000\ \ln\alpha = 2.78(10^6T^{-2}) - 3.39 \qquad (1)$$

式中: $\alpha = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3}/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$ 为分馏系数; T 为方解石脉体沉淀温度,K。

本次研究主要利用了方解石脉体中流体包裹体均一温度和与之对应的方解石脉体中氧同位素值($\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$),来计算不同层位中方解石脉体沉淀期的地层水氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)的每个层位平均值。计算获得的方解石脉体沉淀温度,不同层位的温度分布特征见表 3。包裹体均一温度与氧同位素计算温度具有较好的一致性。

5 讨论

5.1 成脉流体来源与演化

方解石脉体生成时所处的地层水环境和流体来源的差异往往会从脉体的化学成分差异中表现出来,王衍琦^[19]在研究鄂尔多斯盆地早古生代灰岩裂隙中的方解石时发现,无论是海相地层的淡水方解石,还是陆相地层的淡水方解石,都缺少铁和锰元素的化合物,而海相灰岩则均含有少量的铁和锰,即含铁方解石脉体应与海相作用有关,而不含铁的方解石脉体则与淡水作用有关。本次研究利用电子探针对不同脉体和不同位置脉体的矿物组成进行了研究,经方解石脉体和围岩电子探针测定(表 4)初步作出如下判断。

奥陶系方解石脉(O-1-1,O-1-3)和围岩(O-

表 3 京山地区海相碳酸盐岩中方解石脉氧同位素特征及其成脉温度
Table 3 Oxygen isotopic characteristics and vein-forming temperature of calcite veins
in the marine carbonate rocks in Jingshan region

地层年代	样品号	脉体 $\delta^{18}\text{O}$ (PDB)/‰	成脉温度/℃	成脉温度范围/℃	方解石脉包裹体均一温度/℃
三叠系	T-1	-5.67	115.44	115 ~ 188	80.00 ~ 190.00 (测点数 41)
	T-2	-6.86	128.73		
	T-3	-7.79	140.14		
	T-4	-8.07	143.77		
	T-5	-8.88	154.84		
	T-6	-10.95	187.76		
二叠系	P-1	-5.12	101.15	101 ~ 197	85.00 ~ 200.00 (测点数 39)
	P-2	-5.45	104.32		
	P-3	-6.06	110.40		
	P-4	-15.77	112.80		
	P-5	-7.77	129.16		
	P-6	-17.91	137.49		
	P-7	-17.95	138.00		
	P-8	-9.15	146.53		
	P-9	-10.91	172.37		
	P-10	-12.31	196.76		
奥陶系	O-1	-7.29	116.77	117 ~ 223	100.00 ~ 230.00 (测点数 35)
	O-2	-9.81	147.07		
	O-3	-10.87	162.14		
	O-4	-14.22	223.30		

表 4 京山地区三叠系、二叠系和奥陶系方解石脉及围岩微区成分分析对比(JCXA 电子探针分析)

Table 4 Electron microprobe analysis for calcite veins and surrounding rocks of the Triassic, Permian and Ordovician in Jingshan region

层位	样号	氧化物含量/%										合计
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	
三叠系	T-1-1	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00	0.11	55.05	0.00	0.00	0.00	55.63
	T-1-2	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00	0.18	55.53	0.00	0.17	0.00	56.62
	T-1-3	1.09	0.00	0.23	0.32	0.00	0.03	56.18	0.00	0.05	0.00	57.90
	T-5-1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.14	54.73	0.00	0.00	0.00	55.01
	T-5-2	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	54.96	0.00	0.01	0.25	55.62
	T-5-3	0.00	0.00	0.00	0.73	0.13	0.18	54.48	0.00	0.00	0.00	55.52
二叠系	P-7-1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	54.85	0.00	0.00	0.00	54.88
	P-7-2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	55.96	0.00	0.00	0.00	56.05
	P-7-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.77	0.00	0.00	0.00	56.77
	P-7-4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	55.05	0.00	0.00	0.00	55.14
奥陶系	O-1-1	0.61	0.00	0.00	0.00	0.08	0.29	55.63	0.00	0.00	0.00	56.61
	O-1-2	0.00	0.00	0.00	0.48	0.19	0.20	56.43	0.00	0.00	0.00	57.30
	O-1-3	0.00	0.00	0.00	0.40	0.23	0.18	55.18	0.00	0.00	0.00	55.99

1-2)电子探针显示,围岩和粗脉(O-1-3)均含 Fe, Mn 元素,细脉(O-1-1)只含较低的 Mn 元素,脉体多为混合水成因;粗脉和围岩成分相似,推测粗脉的形成与其围岩碳酸盐溶解有关。

二叠系方解石脉(P-7-1,P-7-2,P-7-3,P-7-4)均不含 Fe,Mn 元素,多为淡水成因。

三叠系方解石脉(T-1-1,T-1-2,T-5-1,T-5-3)中含有少量的 Fe(0.47%~0.74%)和少量的 Mn(0.13%~0.14%),方解石脉成因与海相地层中的流体有关。围岩(T-1-3,T-5-2)成分比脉体的复杂,含有 Fe 和 Mg,还含有 Si,Al,K,Cr。推测成脉流体可能来自于其他海相地层。

稀土元素 Y/Ho 比值常作为示踪流体过程的重要参数。Bau 等(1995)在对德国 Tanneboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石和方解石的 REE 地球化学过程进行研究后指出,同源脉石矿物的 Y/Ho-La/Ho 大体呈水平分布^[20-24]。因为 Y 与 Ho 在自然界中一般以三价态存在,且离子半径非常接近(八面体配位时 Y³⁺ 离子半径为 0.090 0 nm, Ho³⁺ 离子半径为 0.090 1 nm),在地球化学过程中具有相似的地球化学行为,因此在地球化学过程中 Y/Ho 比值维持不变,即等于球粒陨石的 Y/Ho 比值 28^[24]。而非球粒陨石比值的出现可能说明了流体地球化学过程与传统地质过程中稀土行为有所不同。奥陶系、二叠系和三叠系脉体在 Y/Ho-La/Ho 上不呈水平分布,表明成脉流体来源的差异性(图 4)。REE 地球化学特征(表 2)和配分模式图(图 3)上可以看出,不同时代的 REE 分布不均匀,显示不同的 REE 含量、有关参数和配分模式,反映出流体来源的差异。

自然界中不同来源的流体具有各自不同的 REE 配分特征,这就为利用 REE 判识流体作用提供了前

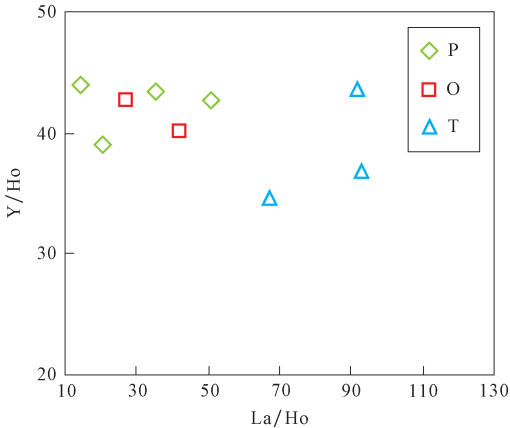


图 4 京山地区方解石脉 La/Ho-Y/Ho 图

Fig. 4 La/Ho-Y/Ho diagram of calcite veins in Jingshan region

提。前人研究表明,从流体中生长或沉淀出来的各种矿物,无论是硅酸盐岩还是碳酸盐岩,都继承了母液的特点。Lottermoser^[25]认为,从水溶液中沉淀出的矿物,REE 相对丰度受矿物本身的晶体化学特性的影响很有限,主要还是取决于流体中稀土元素的含量和地球化学性质。因此,经流体活动形成的碳酸盐岩矿物也必然带有其相关流体的烙印,成为追溯原始流体的良好线索。方解石作为京山地区主要的脉石矿物,其 REE 地球化学特征可以代表成脉流体的 REE 特征,其变化规律记录了成脉流体的来源及演化方面的重要信息。

在探讨流体来源时,将不同时代的方解石稀土特征与不同流体的稀土特征进行对比,根据它们之间的相似性来判断成脉流体的可能来源。

奥陶系、三叠系方解石脉样品稀土元素配分曲线较为一致,奥陶系方解石稀土配分模式呈现轻稀土低

度富集型,三叠系方解石中稀土配分模式呈现轻稀土中度富集型,都呈轻稀土富集,重稀土相对亏损的特征,并且都有着明显的正 Eu 异常。REE 配分曲线具有与 Klinkhammer 给出的深部热液流体 REE 模式配分曲线相似的特征^[26],奥陶系、三叠系方解石脉成岩流体可能受到了热液流体的影响。

Klinkhammer 等^[26]认为热液成因的方解石往往表现出 LREE 相对富集、HREE 相对亏损、REE 配分曲线向右倾, Eu 正异常的特征。这其中的主要原因是稀土元素进入方解石主要是通过 Ca^{2+} 与 REE^{3+} 之间的交换,而 LREE^{3+} 的离子半径比 HREE^{3+} 的离子半径更接近 Ca^{2+} ,从而使 LREE 比 HREE 更容易置换晶格中的 Ca^{2+} 而进入方解石。

二叠系方解石脉样品呈现 REE 总量低,存在中等程度的负 Ce 异常,轻稀土元素低度富集,重稀土元素的配分曲线较为平坦。REE 配分曲线具有与胡文瑄^[27]给出的大气降水淋滤 REE 模式相似的分布曲线,与成烃流体成因的方解石脉的高 REE,正 Ce 异常及分布曲线存在较大的差异,推测二叠系方解石脉为大气淡水成因。

已有研究表明,溶液中 REE^{3+} 可以与 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 形成碳酸盐、硫酸盐、氯化物等络合物而迁移,在富 CO_2 溶液中, HREE 相对轻 LREE 更为活泼^[28],故 HREE 更容易被大气降水淋滤。同时,大气降水自身的含氧量较高,故流体-岩石反应通常在具有氧化性的环境中进行,这就加大了岩石中 Ce 的可淋滤性,造成方解石中 Ce 显著降低,出现负 Ce 异常^[27]。

成脉流体的活化、迁移和沉淀是在一定的物化条件下进行的。氧化还原条件的变化是导致成脉物质迁移-沉淀的重要因素之一,在这一过程中会留下一定的痕迹,可以作为判断氧化还原条件的依据。稀土元素由于自身的稳定性和差异性迁移使其对氧化还原条件有明显的指示作用,主要表现在铈和铕元素的异常特征上。铈是稀土元素中具重要意义的变价元素, Sverlensky^[29]研究表明,在近地表的低温环境下,除了极度还原环境(非氧化的碱性海相沉积物孔隙水)外,溶液中的 Eu 主要以 Eu^{3+} 及其相关络合物为主导。然而,由于 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 的氧化还原电位(Eh)随温度的升高急剧增加,随 pH 值增大略有增大,随压力的升高略有降低,指示了较高的温度是 Eu^{2+} 离子在流体中以主要形式出现的重要条件,这使得在较高温度($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, Eu^{2+} 及其相关络合物常常在溶液中占主导。对于流体 Eu 正异常的形成,通常认为是流体在较低温度下发生沉淀之前经历了足够高的温度,使溶液中的 Eu 以 Eu^{2+} 占主导,从其他 REE^{3+} 中分馏出来,在成脉流体中富集,当流体到达方解石沉淀的场所时,由于温度降低

Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} ,与方解石中的 Ca^{2+} 发生类质同像进入方解石晶格,从而形成 Eu 正异常^[20]。因此 Eu 异常可以做为氧化还原条件的指示剂, Eu 正异常强,表明脉体形成于相对还原的环境,反之则为相对氧化的环境。奥陶系、二叠系和三叠系存在不同程度的铕异常,奥陶系和三叠系方解石脉显示明显的正铕异常,暗示脉体形成于相对还原环境,这与成岩流体为深部热流体所处环境相吻合。二叠系方解石脉显示微弱的负铕异常,此外还出现了中等程度的负铈异常,表明脉体形成于具有一定氧逸度的环境,这可能与地下一定埋深的二叠系地层相对较易在构造应力作用下形成开启裂缝和相对开放的条件,使得大气降水渗入参与方解石沉淀成岩有关。

5.2 方解石脉形成时间及深度

方解石脉体的氧同位素值可以用来估算方解石脉形成时的温度变化,应该与方解石脉体上测得的盐水包裹体均一温度范围可以对比(表3)。构造运动时期来自深部热流体将沿着断裂和裂缝运移,当温压和水化学条件改变时流体出现过饱和而发生方解石沉淀,同时浅部或地表水也可下渗参与成岩作用。相对来讲,较高的氧同位素值估算的方解石脉形成温度测点可能更接近原始流体的温度,而较低的包裹体温度测点可能接近成脉所处地层的环境温度,将方解石脉体形成温度在埋藏史和热史图上投影可在一定程度上判断流体活动的时期和流体的来源深度以及方解石脉体形成的深度。

本次研究根据氧同位素换算温度和包裹体均一温度以及京山地区代表性虚拟井埋藏史和热史模拟结果得出不同层位的方解石脉体形成时代和相关流体的来源深度以及脉体形成的大概深度。奥陶系方解石形成温度为 $100\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$,推测流体活动的时间主要集中在距今 $123\sim 56\text{ Ma}$,流体的来源深度为 $3\ 700\sim 7\ 000\text{ m}$,方解石脉形成时所处地层深度约 $2\ 500\text{ m}$ (图5a);二叠系方解石形成温度为 $85\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,推测流体活动的时间主要集中在距今 $140\sim 59\text{ Ma}$,流体的来源深度为 $3\ 000\sim 5\ 500\text{ m}$,方解石脉形成时所处地层深度约 $2\ 200\text{ m}$ (图5b);三叠系方解石形成温度为 $80\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$,推测流体活动的时间主要集中在距今 $151\sim 58\text{ Ma}$,流体的来源深度为 $3\ 000\sim 5\ 000\text{ m}$,方解石脉形成时所处地层深度约 $2\ 000\text{ m}$ (图5c)。

构造挤压抬升作用形成的断裂和裂缝为地层流体大规模活动提供了条件,方解石脉体的形成是地下流体活动的结果和记录。地层裂缝中大规模流体活动和方解石脉体沉淀充填时间应具有同期性,主要集中于距今 $150\sim 60\text{ Ma}$ 。因此,该区的裂缝形成和方解石脉

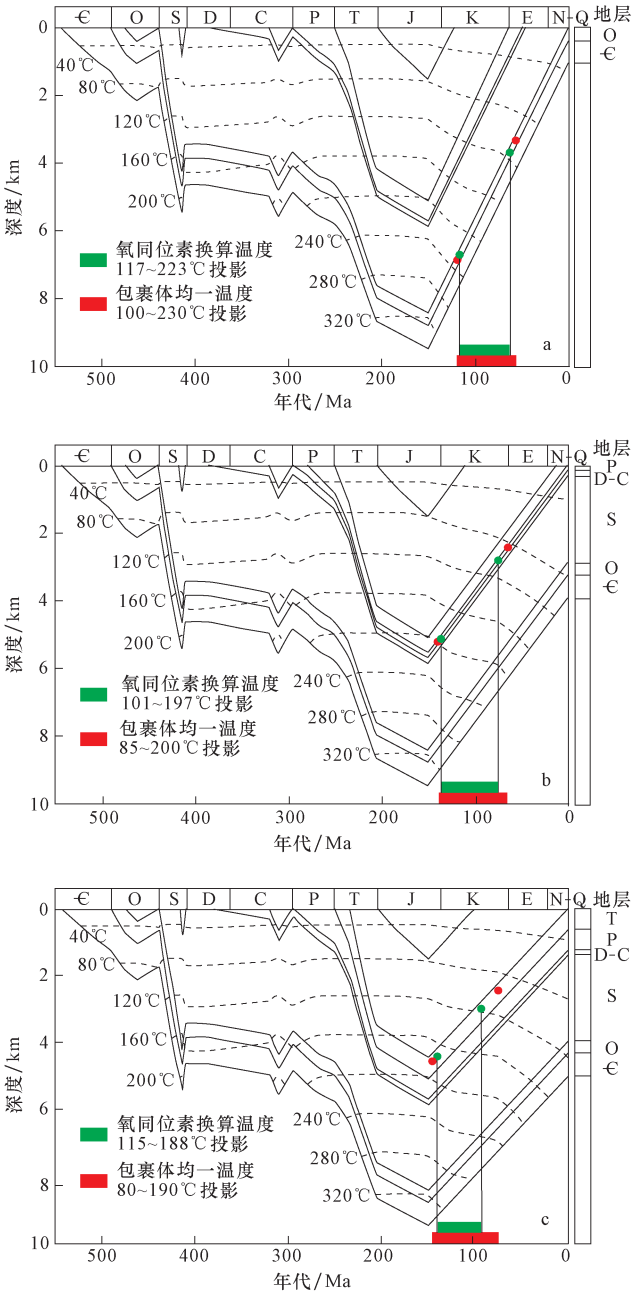


图 5 京山地区方解石脉体形成期的温度及相关流体活动的时间(包裹体均一温度范围据杨兴业等,2013)^[15]

Fig. 5 Calcite vein-forming temperature and timing of related fluid circulation in Jingshan region^[15]

a. 奥陶系样品;b. 二叠系样品;c. 三叠系样品

的充填主要发生在 J₃ – E₁ 燕山构造运动和早喜马拉雅构造运动期,方解石脉体的地球化学特征研究可以为该区早燕山运动构造挤压推覆作用以来的流体活动和油气保存条件分析提供依据。

6 结论

1) 综合稀土元素、电子探针成分分析,奥陶系和三叠系方解石脉的形成与海相地层碳酸盐溶解有关,同时受到深部热液流体的影响;二叠系方解石脉为大

气淡水淋滤碳酸盐成因。在 La/Ho – Y/Ho 图解上也显示出流体来源的差异。

2) 奥陶系和三叠系方解石脉具有明显的正 Eu 异常,暗示脉体形成于相对还原环境;二叠系方解石脉具有中等程度的负 Ce 异常以及微弱的负 Eu 异常,其形成于相对开放而氧化的环境。

3) 方解石脉主要形成于 J₃—E₁ 燕山构造运动和早喜马拉雅构造运动期。中扬子京山地区油气保存条件在距今 150 ~ 60 Ma 的构造挤压抬升作用中受到较大的影响,热液流体、成岩流体及地表水下渗作用使油气保存条件遭受了一定程度的破坏。

参 考 文 献

[1] 刘光鼎. 论中国油气二次创业[J]. 海洋地质动态,2002,18(11): 1-3.
Liu Guangding. The second round of oil and gas exploration of China [J]. Marine Geology Letter,2002,18(11),1-3.

[2] 何治亮,魏修成,钱一雄,等. 海相碳酸盐岩优质储层形成机理与分布预测[J]. 石油与天然气地质,2011,32(4):489-498.
He Zhiliang, Wei Xiucheng, Qian Yixiong, et al. Forming mechanism and distribution prediction of quality marine carbonate reservoirs[J]. Oil & Gas Geology,2011,32(4):489-498.

[3] 李晋超,马永生,张大江,等. 中国海相油气勘探若干重大科学问题[J]. 石油勘探与开发,1998,25(5):1-2.
Li Jinchao, Ma Yongsheng, Zhang Dajiang, et al. Some important scientific problems on petroleum exploration in marine formations of China[J]. Petroleum Exploration and Development, 1998,25(5): 1-2.

[4] 马永生,楼章华,郭彤楼,等. 中国南方海相地层油气保存条件综合评价技术体系探讨[J]. 地质学报,2006,80(3):406-417.
Ma Yongsheng, Lou Zhanghua, Guo Tonglou, et al. An Exploration on a technological system of petroleum preservation evaluation for marine strata in South China [J]. Acta Geologica Sinica, 2006, 80(3): 406-417.

[5] 王根海. 中国南方海相地层油气勘探现状及建议[J]. 石油学报, 2000,21(5):1-6.
Wang Genhai. Petroleum exploration in the marine strata in southern china—exploration situation and proposal [J]. Acta Petrolei Sinica, 2000,21(5):1-6.

[6] 董福湘,刘立,曲希玉. 大港滩海地区沙一段下部储层中方解石脉的成因[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2011,26(6): 9-13.
Dong Fuxiang, Liu Li, Qu Xiyu. Genesis of calcite vein in lower submember of No 1 member of Shahejie Formation, Dagang beach area [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Edition of Natural Sciences), 2011,26(6):9-13.

[7] 王东,王国芝,刘树根,等. 塔东地区英东2井寒武系-奥陶系储层流体地球化学示踪[J]. 石油与天然气地质,2012,33(6): 867-876.
Wang Dong, Wang Guozhi, Liu Shugen, et al. Geochemical tracing of the Cambrian-Ordovician reservoir fluid in Well Yingdong-2, eastern Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology,2012,33(6):867-876.

[8] 舒晓辉,张军涛,李国蓉,等. 四川盆地北部栖霞组-茅口组热液

- 白云岩特征与成因[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(3): 442 – 448, 458.
- Shu Xiaohui, Zhang Juntao, Li Guorong, et al. Characteristics and genesis of hydrothermal dolomites of Qixia and Maokou Formations in northern Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(3): 442 – 448, 458.
- [9] 高福红, 刘立, 邹海峰, 等. 大港探区早古生代碳酸盐岩中方解石脉特征[J]. 世界地质, 2001, 20(3): 257 – 263.
- Gao Fuhong, Liu Li, Zou Haifeng, et al. Calcite veins characteristics in Early Palaeozoic carbonate rock in Dagang region[J]. Global Geology, 2001, 20(3): 257 – 263.
- [10] Zhong S J, Alfonso M. Partitioning of rare earth elements(REEs) between calcite and seawater Solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 443 – 453.
- [11] 王芙蓉, 何生, 杨兴业. 方解石脉对中扬子地区沉湖土地堂复向斜油气保存单元的指示意义[J]. 矿物岩石, 2012, 32(1): 94 – 100.
- Wang Furong, He Sheng, Yang Xingye. Indication of calcite vein characteristics on petroleum preservation in the chenhutuditang synclinoorium, Middle Yangtze region, Southern China[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2012, 32(1): 94 – 100.
- [12] 李梅, 金爱民, 楼章华, 等. 准噶尔盆地地层流体特征与油气运聚成藏[J]. 石油与天然气地质, 2012, 33(4): 607 – 615.
- Li Mei, Jin Aimin, Lou Zhanghua, et al. Formation fluid characteristics and hydrocarbon migration and accumulation in Junggar Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2012, 33(4): 607 – 615.
- [13] 杨兴业, 何生, 何治亮, 等. 京山地区方解石脉包裹体、同位素特征及古流体指示意义[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 19 – 26.
- Yang Xingye, He Sheng, He Zhiliang, et al. Characteristics and pale-fluid activity implications of fluid-inclusion and isotope of calcite veins in Jingshan, Northern Mid-Yangtze[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Sciences), 2013, 37(1): 19 – 26.
- [14] 何治亮, 汪新伟, 李双建, 等. 中上扬子地区燕山运动及其对油气保存的影响[J]. 石油实验地质, 2011, 33(1): 1 – 11.
- He Zhiliang, Wang Xinwei, Li Shuangjian, et al. Yanshan movement and its influence on petroleum preservation in middle-upper Yangtze region[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(1): 1 – 11.
- [15] 肖开华, 陈红, 沃玉进, 等. 江汉平原区构造演化对中、古生界油气系统的影响[J]. 石油与天然气地质, 2005, 26(5): 688 – 693.
- Xiao Kaihua, Chen Hong, Wo Yujin, et al. Impact of tectonic evolution on Paleozoic and Mesozoic petroleum systems in Jiangnan plain[J]. Oil & Gas Geology, 2005, 26(5): 688 – 693.
- [16] 赵志根, 高良敏. δEu 、 δCe 计算方法的标准化问题[J]. 标准化学报, 1998, 19(5): 23 – 25.
- Zhao Zhigen, Gao Liangmin. The standardized question of δEu and δCe calculation method[J]. Journal of Standardized, 1998, 19(5): 23 – 25.
- [17] 李闰华, 鄢云飞, 谭俊, 等. 稀土元素在矿床学研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 2007, 22(4): 294 – 298.
- Li Yanhua, Yan Yunfei, Tanjun, et al. The application of rare earth elements in research of ore deposits[J]. Contributions to geology and mineral resources research, 2007, 22(4): 294 – 298.
- [18] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. The Journal of Chemical Physics, 1969, 51(12): 5547 – 5558.
- [19] 王衍琦. 阴极发光显微镜在储层研究中的应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996.
- Wang Yanqi. The application of Cathodoluminescence microscopy in the study of reservoir[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1996.
- [20] 李荣清. 湖南多金属成矿区方解石的稀土元素分布特征及其成因意义[J]. 矿物岩石, 1995, 15(4): 72 – 77.
- Li Rongqing. Rare earth element distribution and its genetic significance of calcite in Hunan polymetallic metallogenic province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1995, 15(4): 72 – 77.
- [21] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素[J]. 地质论评, 2004, 50(1): 25 – 32.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Qi Liang, et al. REE Distribution pattern for the hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit and its constraining factors[J]. Geological Review, 2004, 50(1): 25 – 32.
- [22] 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: 219 – 230.
- [23] Haskin M A, Haskin L A. Rare earth in European shales; a redetermination[J]. Science, 1966, 154: 507 – 509.
- [24] Bau M, Dulsk P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. Contrib Mineral Petrology, 1995, 119: 213 – 223.
- [25] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. Ore Geology Reviews, 1992, 7(1): 25 – 41.
- [26] Klinkhammer G P, Elderfield H, Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(23): 5105 – 5113.
- [27] 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, 2010, 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, 2010, 31(6): 810 – 818.
- [28] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 195 – 213.
- Henderson. REE Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 195 – 213.
- [29] Sverlensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67: 70 – 78.

(编辑 张亚雄)