

文章编号:0253-9985(2010)06-0810-09

# 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

胡文瑄, 陈 琪, 王小林, 曹 剑

(南京大学 能源科学研究院, 地球科学与工程学院 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

**摘要:**综合近年来应用稀土元素研究白云岩储层流体作用特征的结果,结合对四川盆地和塔里木盆地典型样品稀土元素特征的分析,提出了辨别不同流体来源及作用特点的主要模式:1)受成岩流体改造较弱的白云岩依然显示海水来源的稀土元素模式。全岩稀土元素总量低(一般小于 $20\text{ }\mu\text{g/g}$ ),显著的正Ce异常,轻稀土元素富集,重稀土元素配分曲线较为平坦。2)大气降水淋滤-渗滤模式。全岩稀土元素含量低于正常白云岩,Ce正异常显著降低,甚至出现负Ce异常,其中淡水淋滤成因的方解石脉具最低的稀土元素含量。3)成岩-成烃流体作用模式。全岩稀土元素含量稍微降低,但配分模式保持与海水类似,与之相关的白云石次生加大边具有较高的稀土元素含量和 $\text{Ce}_{\text{SWN}}$ 值,成岩流体方解石脉的稀土元素和 $\text{Ce}_{\text{SWN}}$ 值明显高于围岩,但两者都显示了海水来源特征。4)热液作用模式。稀土元素含量降低,出现正Eu异常,稀土元素配分曲线起伏不平。

**关键词:**判别模式;稀土元素;流体作用;成岩演化;白云岩储层

**中图分类号:**TE121.1 **文献标识码:**A

## REE models for the discrimination of fluids in the formation and evolution of dolomite reservoirs

Hu Wenxuan, Chen Qi, Wang Xiaolin and Cao Jian

(Institute of Energy Science, School of Geoscience and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

**Abstract:** Based on studies of fluids in formation and evolution of dolomite reservoirs with REE in recent years and in combination with REE analyses of typical samples from the Sichuan and Tarim basins, four major REE models are presented to identify the sources and behavior characteristics of fluids. (1) REE model with dolomites weakly altered by diagenetic fluids still showing seawater origin. It is characterized by low whole-rock gross REE content (generally  $< 20\text{ }\mu\text{g/g}$ ), significant positive Ce anomaly, LREE enrichment, and relatively flat HREE distribution patterns; (2) Meteoric water leaching-percolation REE model. It features in whole-rock REE content being lower than that of normal dolomite, positive Ce anomaly significantly lowering and even turning into negative Ce anomaly, and calcite veins of meteoric water leaching origin being the lowest in REE content; (3) Diagenetic fluid-hydrocarbon fluids REE model. It is characterized by slightly lowering whole-rock REE content but similar distribution patterns as seawater. The associated dolomite overgrowth has relatively higher REE content and  $\text{Ce}_{\text{SWN}}$  value. Calcite veins of diagenetic fluid origin have significant higher REE content and  $\text{Ce}_{\text{SWN}}$  value than that of host rock. However both of them show the characteristic of seawater origin; (4) Hydrothermal alteration model. It features in lower REE content, positive Eu anomaly and undulating REE distribution patterns.

**Key words:** discriminative model; REE; fluid action; diagenetic evolution; dolomite reservoir

收稿日期:2010-11-16。

第一作者简介:胡文瑄(1959—),男,教授、博士生导师,石油天然气成藏机理、流体地质作用与成矿。

基金项目:国家自然科学基金项目(41072091);国家油气专项(2008ZX05-05-07HZ)。

白云岩储层是最重要的油气储藏之一,北美碳酸盐岩中的油气 80% 以上储存在白云岩中<sup>[1]</sup>,因此有关白云岩的成因及储层形成条件成为石油地质领域的研究热点<sup>[2~4]</sup>。已有的研究表明,许多白云岩中的储集空间是成岩-后期演化过程中形成的次生孔隙<sup>[5,6]</sup>,而这些次生孔隙绝大部分为溶蚀作用形成,与各种流体活动有着密切的关系。因此,查清成岩演化过程中流体来源和作用特点是研究白云岩孔隙形成和溶蚀机制重要内容,对探讨白云岩储层发育特征及形成机理具有重要意义。

在研究塔里木盆地地下古生界白云岩储层及四川盆地二叠-三叠系白云岩储层过程中,发现引起溶蚀作用的流体来源非常复杂,有的直接接受大气降水或近地表水的淋滤溶蚀,有的受到成岩流体或含烃酸性流体的溶蚀,还有的遭受了来源于深部的岩浆热液流体的溶蚀改造,当然也不乏混合型流体的作用。如何确定不同来源的流体,成为人们非常关心的问题,也是解决白云岩储层形成条件的关键问题之一。

以往人们通常使用同位素示踪技术(C、O 和 Sr 同位素等)解决流体来源问题,解决了部分问题,但也存在多解性。稀土元素作为重要的地球化学示踪指标,曾在沉积岩的物源和形成环境研究方面得到应用<sup>[7~11]</sup>,在白云岩成因和演化研究领域也有所尝试<sup>[12~15]</sup>。近年来作者尝试使用稀土元素来揭示流体来源及作用特点,效果颇佳。本文试图对近期的相关工作进行初步总结,以供阅者参考和指正。

## 1 判别基础

前人研究表明,自然界中不同来源的流体具有各自不同的稀土元素(REE)配分特征(图1)。海水REE浓度很低<sup>[16]</sup>,经太古宙页岩<sup>[17]</sup>标准化后,重稀土相对富集,显示负Ce异常;受污染较少大气降水的REE组成类似海水,但轻稀土比海水更亏损<sup>[18]</sup>;来自洋中脊热液流体的REE浓度要远高于海水和雨水,变化较大,显示轻稀土相对富集,明显的正Eu异常<sup>[19,20]</sup>。正因为不同来源的流体具有不同的REE特点,这就为利用REE判识流体作用提供了前提。

前人研究表明,从流体中生长或沉淀出来的

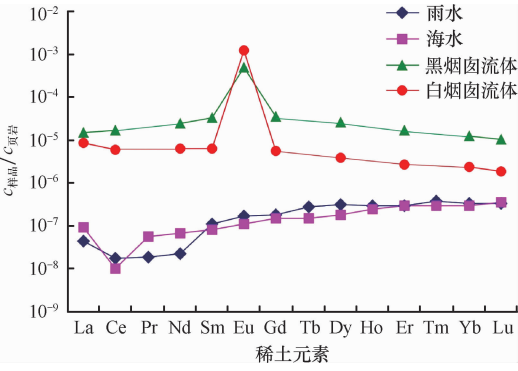


图1 自然界中不同流体稀土元素配分图<sup>[16,18,19]</sup>

Fig.1 REE distribution patterns of different fluids in the nature<sup>[16,18,19]</sup>

$c_{\text{样品}}$  为样品中稀土元素含量,  $c_{\text{页岩}}$  为太古宙页岩稀土元素含量

各种矿物,无论是硅酸盐还是碳酸盐岩,都继承了母液的特点。Lottermoser<sup>[21]</sup>认为,从水溶液中沉淀出的矿物中REE相对丰度受矿物本身的晶体化学特性的影响是很有限,主要还是取决于流体中稀土元素的含量和地球化学性质。以海相环境中的灰岩为例,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<sup>[12~14,22~25]</sup>。而且原始灰岩在白云岩化过程,也基本不会改变原岩的REE组成<sup>[12,14,15,26]</sup>,仍然继承了原始海水的REE配分特征。无疑,由其他流体形成的碳酸盐岩矿物(如热液碳酸盐矿物等)也必然带有其他相关流体的烙印,成为追溯原始流体的良好线索。

比较复杂的情况是,碳酸盐岩(无论是灰岩还是白云岩),在形成之后的漫长历史演化过程中,还将受到其他流体的作用与改造。如大气降水淋滤-渗滤、成岩流体改造,乃至热液流体蚀变等。这就有可能改变原岩的REE组成,留下后期叠加改造的烙印。研究表明,成岩作用过程中引起稀土元素分离主要因素,是稀土元素的水合和吸附,以及稀土络合物的稳定性和溶解性<sup>[27]</sup>。就白云岩而言,成岩作用过程中各种流体作用会造成温压条件、pH值和Eh值等变化,稀土元素的性质及稀土络合物的稳定性也会随之变化,从而发生稀土元素的活化<sup>[28,29]</sup>。持续的流体作用,会带来较高的水/岩石比值,通过充分的流体-岩石相互反应,岩石与流体之间产生稀土元素的交换<sup>[14,29]</sup>。因此,各种流体的蚀变和对岩石中稀土元素的选择性淋滤会很大程度上影响岩石的稀土元素的组

成,使其显示不同的稀土元素配分特征。这些特征在一定程度上能反映的流体的来源及其地球化学性质,由此可以追溯后期流体作用的特点,建立不同流体作用的 REE 判别模式。

## 2 分析及数据处理

### 2.1 全岩分析方法

全岩分析是将白云岩样品磨制粉末后进行溶样处理,利用 Finnigan Mat Element 型电感耦合等离子质谱(ICP-MS)进行稀土元素测定。这也是目前国内的常用测试方法。然而,由于白云岩中往往含有不等量的硅酸盐类矿物杂质(如粘土矿物等)与海相自生矿物,后者的 REE 含量比白云石高出若干数量级,很少的混入就会引起白云岩 REE 配分曲线发生很大的变化<sup>[12,22,23,30~33]</sup>。总结大量测试结果表明,纯的白云石(岩)的 REE 都很低,一般只有几至十几  $\mu\text{g/g}$ 。如果含量达到 30  $\mu\text{g/g}$  以上,就应怀疑样品的纯度,一般是不能够使用的。

为了尽可能减少白云岩中杂质矿物的影响,采取醋酸进行溶样方法进行处理(仅溶解碳酸盐类矿物)。实验过程为:选取新鲜的样品粉碎,研磨至 75  $\mu\text{m}$  左右,称取 50 mg 的粉末样品置于 Teflon 坩埚中,加入 5 mL 浓度为 1 mol/L 的醋酸,超声溶解 12 h,然后离心 15 min 后转移上层清液于另一个 Teflon 坩埚中。将溶解残渣烘干、称重,并从称样量中扣除这部分。取出分离出的全部上层清液蒸干,加入 1 mL 的浓硝酸溶解,蒸干后再重复一次,以除去残余的醋酸。最后加入 5 mL 的 1 mol/L 的硝酸溶解,再加入 1 mL Rh 质量分数为  $100 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$  的内标溶液,定容至 10 mL,用 ICP-MS 进行测试(其检测限可达  $10^{-12}$  级,分析误差优于 10%)。

### 2.2 微区原位分析方法

微区原位分析是利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)在微米级尺度上对白云石个体(甚至其内部不同区域)进行原位测试,得到不同白云石单晶及不同部位 REE 数据。这种方法能有效的排除杂质矿物的影响,获得的数据能够更加精确的讨论白云石成因特点及演化情况。

实验主要分为电子探针微区分析(EPMA)与

LA-ICP-MS 分析。EPMA 分析是利用 JEOL JXA8800 型电子探针仪完成,工作电流为  $2 \times 10^{-8} \text{ A}$ ,加速电压为 15 kV。LA-ICP-MS 分析采用的 ICP-MS 为美国 Agilent 公司生产的 Agilent7500a,激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas200M。该系统由德国 Lambda Physik 公司的 ComPex102Excimer 激光器(工作物质为 ArF,波长 193 nm)与 Günther 教授为 MicroLas 公司设计的光学系统组成。实验中采用 He 作为剥蚀物质的载气。采样方式为单点剥蚀,数据采集选用一个质量峰一点的跳峰方式。

实验过程为:将岩石样品磨制电子探针片,喷碳之前在偏光显微镜下圈定测点位置,对选定区域进行 LA-ICP-MS 分析,然后对其进行抛光、喷碳,在电子探针仪上根据背散射图像显示的激光测点位置,选择点位准确的激光测点,利用电子探针仪在其附近做 Ca 含量分析。选用 NIST610 为外标,样品 Ca 含量为内标,获取样品微区 REE 组成数据。元素含量按照 Longerich 等<sup>[34]</sup>的公式计算:

$$c_{\text{样品}} = c_{\text{标准}} \left( \frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} \right) \times \left[ \left( \frac{c_{\text{样品内标}}}{c_{\text{标准内标}}} \right) / \left( \frac{R_{\text{样品内标}}}{R_{\text{标准内标}}} \right) \right] \quad (1)$$

式中: $c$  和  $R$  分别代表含量和计数。

LA-ICP-MS 分析激光束束斑大小为 30  $\mu\text{m}$ ,由于激光束对样品破坏性较大,对于白云石晶体较小的样品,为了便于分析,选取不同颗粒对边部与核部进行分析。30 s 内剥蚀深度不超过 30  $\mu\text{m}$ ,相对偏差一般小于 10%。

### 2.3 标准化处理

前人对白云岩稀土元素数据的分析,大多是利用球粒陨石<sup>[35]</sup>或页岩<sup>[36,37]</sup>的 REE 的测试数据进行标准化处理,然后讨论稀土元素的配分特征。然而,白云岩的形成与陨石没有任何内在联系,与碎屑岩也无成因关联,而与海水的成分有着直接或间接的关系。因此,利用海水 REE 组成对测试数据进行标准化处理是比较恰当的。笔者在研究塔里木盆地和四川盆地白云岩时,利用海水对 REE 数据进行标准化处理,取得的效果较好。其中,海水 REE 组成引自 Kawabe 等<sup>[16]</sup>发表的数据,由于海水 REE 含量非常低,在标准化之前,将海水的 REE 浓度放大了  $10^6$  倍。

3 判别模式及实例解析

3.1 海水来源模式

海水的 REE 浓度很低,一般为  $1 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9} \text{ g/L}$  [16,38],与多数矿物的极限值相比要低几个数量级。因而,就 REE 而言海水是很不饱和的。Kawabe 等 [16] 分析得出的太平洋表层海水的平均值含量约为  $12 \times 10^{-6} \text{ }\mu\text{g/g}$ ,显示负 Ce 异常,重稀土相对轻稀土富集。Ce 在氧化条件下可以呈  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  易水解以  $\text{CeO}_2$  的形式沉淀,造成海水中 Ce 的亏损,重稀土相对富集可以用其络合物的稳定性较轻稀土高来解释 [39]。

海相沉积的灰岩以及后期形成的白云岩,若后期受成岩改造较弱,则基本继承了海水或浓缩海水的 REE 特征。图 2 是四川盆地东北部盘龙洞长兴组准同生白云岩的 REE 配分图,经海水标准化后, Ce 出现不同程度的正异常,这与海水的负 Ce 异常相呼应,即经过沉积-沉淀分异作用,更多的 Ce 进入碳酸盐岩,显示正 Ce 异常,海水变为负 Ce 异常,呈现相互消长关系。与此相类似,白云岩中的轻稀土相对富集与海水的轻稀土相对亏损相呼应。图中各样品都显示出类似的 REE 配分曲线,表明都与相对稳定的海水物源有关。之所以在含量上有所变化,可能与原始海水盐度的变化相关,或者与白云岩化流体的盐度变化有关。

由此可以总结出海水来源白云岩的 REE 判别模式,全岩 REE 总量低(一般小于  $20 \text{ }\mu\text{g/g}$ ),除

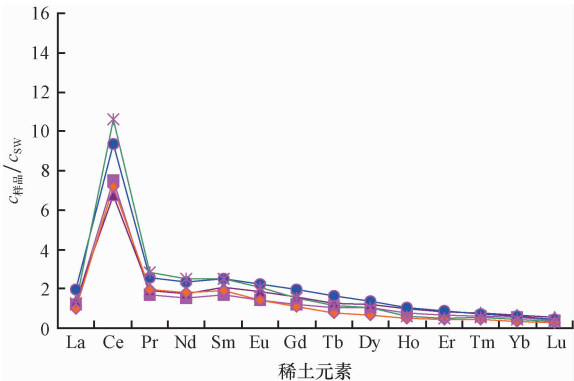


图2 海水来源的准同生白云岩 REE 配分特征

Fig.2 REE distribution patterns of perecontemporaneous dolomites of seawater origin

( $c_{\text{样品}}$  是样品中稀土元素含量,  $c_{\text{sw}}$  是海水中对应稀土元素含量的  $10^6$  倍。)

一定程度的正 Ce 异常外,轻稀土元素 (LREE) 稍富集,重稀土元素 (HREE) 的配分曲线较为平坦。

3.2 大气降水淋滤模式

大气降水的淋滤或渗滤作用,是白云岩成岩作用早期或后期抬升遭受剥蚀阶段常见的流体作用,对白云岩中次生孔隙的形成具有重要意义。前文提及,大气降水中 REE 浓度很低 [18,40],要比岩石中 REE 的含量低几个数量级。由此,当白云岩等遭受大气降水淋滤-渗滤作用时,岩石中的 REE 倾向于被大气降水淋滤出来。特别是大气降水一般富含  $\text{CO}_2$ ,具有较低的 pH 值,更有助于 REE 的溶解,以络合物或自由离子的形式迁移析出 [28,40~42]。因此,大气降水的淋滤作用,会使岩石中的 REE 溶解而降低,造成岩石中 REE 的显著亏损。

已有研究表明,溶液中  $\text{REE}^{3+}$  可以与  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  形成碳酸盐、硫酸盐、氯化物等络合物而迁移,在富  $\text{CO}_2$  溶液中,HREE 相对轻 LREE 更为活泼 [39],故 HREE 更容易被大气降水淋滤而进入流体中。同时,由于大气降水对白云岩的淋滤通常是在较为开放的体系中进行,加上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,这就加大了岩石的 Ce 在可淋滤性,造成岩石中 Ce 显著降低,甚至出现负 Ce 异常。

四川盆地东北部盘龙洞飞仙关组鲕粒白云岩受到强烈的大气降水选择性淋滤,形成大量的鲕粒铸模孔。对其进行 REE 分析发现(图 3a),岩石的 REE 含量很低,Ce 的海水标准化值 ( $\text{Ce}_{\text{swN}}$ ) 值随淋滤程度的增加而迅速降低,且多出现负 Ce 异常(图 3a 中实线),而未被溶蚀或溶蚀较弱的白云岩保持了海水的 REE 组成和配分特征(图 3a 中虚线)。该地区同样受大气降水淋滤的礁白云岩也显示类似特征(图 3b),其中充填于礁白云岩内的晶洞方解石具有更低的 REE 含量和  $\text{Ce}_{\text{swN}}$  值,甚至出现负 Ce 异常(图 3b 中虚线代表的样品)。

综合以上分析可以得出大气降水淋滤的 REE 判别模式为,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 正异常程度大为减弱,往往出现负 Ce 异常。大气淡水成因的方解石脉或晶洞方解石 REE 含量更低,配分模式与上述特征类似。

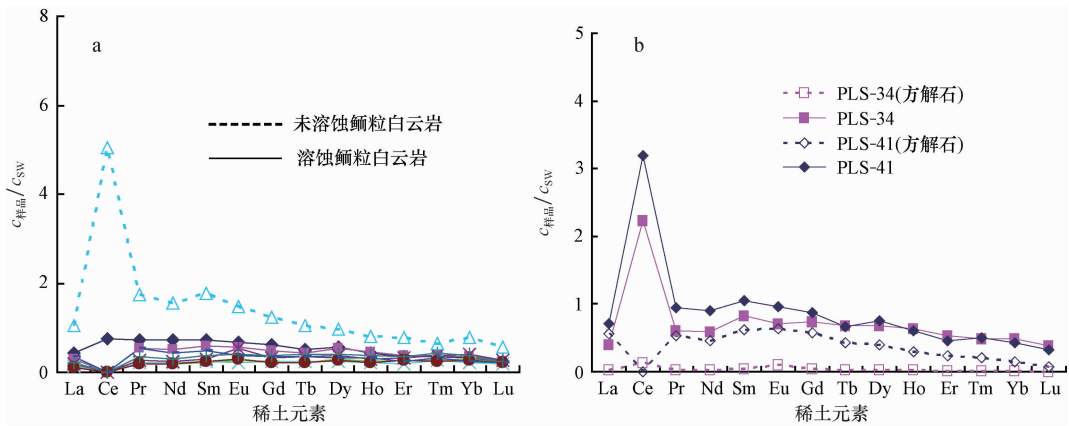


图 3 川东北盘龙洞大气降水淋滤作用白云岩及孔隙充填方解石 REE 配分特征

Fig. 3 REE distribution patterns of meteoric water-leached dolomites and pore-filling calcites in Panlongdong, northeastern Sichuan area

a. 飞仙关组鲕粒白云岩; b. 长兴组礁白云岩及其孔隙充填方解石;  $c_{\text{样品}}$  和  $c_{\text{SW}}$  解释同图 2

3.3 成岩-成烃流体作用模式

在埋藏成岩过程中,由于压实-压溶作用以及矿物脱水作用,常会形成一定量的成岩流体。这种流体往往处于相对封闭的环境之中,与周围的岩石发生长期的水-岩相互作用,会使岩石的 REE 持续迁移出来,不断在成岩流体中富集,形成 REE 含量较高的成岩流体。而且大部分地层含有不同比例的碎屑岩层,可以提供比较丰富的 REE 来源,对成岩流体中 REE 的贡献显著。在一定条件下能与来自于下部烃源岩地层埋藏热演化形成的含烃流体混合。特别是来源于烃源岩层段的成岩-成烃流体,其 REE 含量更高。因为富含有机质的酸性流体对稀土元素具有较强的溶解作用,使得流体中 REE 含量进一步升高。当成岩-成烃流体在白云岩孔隙或裂缝中停留时,可以形成方解石脉沉淀或产生白云石增生,其 REE 含量要比原岩高出很多。

为了揭示与成岩-成烃流体作用相关的碳酸盐岩矿物的 REE 特点,对塔里木盆地地下古生界白云石进行了微区 REE 测试,相关结果已发表<sup>[43]</sup>,此处以典型样品的情况做一说明。白云石的雾心代表早期白云岩化过程中的产物,其亮边则是早期成岩过程中成岩流体改造或次生加大的产物(图 4a,b)。很明显,成岩流体形成的亮边的 REE 明显高于雾心。说明成岩流体具有富集 REE 的趋势。与此相呼应,成岩过程形成的方解石脉的 REE 和  $C_{\text{SW}}$  值也明显高于白云石(图 4c,d)。这与前文介绍的淡

水成因方解石充填物的 REE 配分特征截然不同。由于成岩环境相对局限,形成的流体有限,缺乏较高的流体-岩石比,成岩-成烃流体作用可能不会显著改变白云岩全岩 REE 配分模式<sup>[29]</sup>,因此,虽然两者的 REE 含量变化很大,但其配分模式基本一致,都具有轻稀土富集和正 Ce 异常特点,是在相对封闭条件下,在相对较高的温压条件下,成岩系统内部相互调整又再分配的结果。

因此,成岩-成烃流体作用的 REE 辨别模式是,全岩 REE 含量稍微降低,次生矿物及成岩脉体 REE 升高,总体配分模式保持与海水类似。

3.4 热液流体作用模式

研究表明,不同的热液系统之间流体的 REE 浓度差别很大<sup>[44~48]</sup>。但全球范围内,不同的热液流体间具有非常类似的 REE 配分模式,即 LREE 富集和正 Eu 异常。Mills 和 Elderfield,<sup>[20]</sup> James 和 Elderfield<sup>[49]</sup> 发现了洋中脊热液中 LREE 和 Eu 的显著富集;Michard 等<sup>[46,47]</sup> 对东太平洋洋底高地高温热液流体研究表明,在 350℃ 条件下海水与洋底岩石的水-岩反应可使下渗的深海海水 REE 富集达 500 倍,具有高的 Ce/Yb 比值和明显的 Eu 正异常。

Bau 等<sup>[29]</sup> 认为,海底高温流体的稀土配分模式受颗粒对稀土的吸附作用控制。离子的电价越高、半径越大,颗粒对离子的吸附强度越大。故颗粒对稀土元素的吸附,将导致流体中 HREE 浓度降低。而 Hass<sup>[50]</sup> 认为,热水流体中的稀土元素配分模式受稀土络合物的控制,通过计算得出,热水

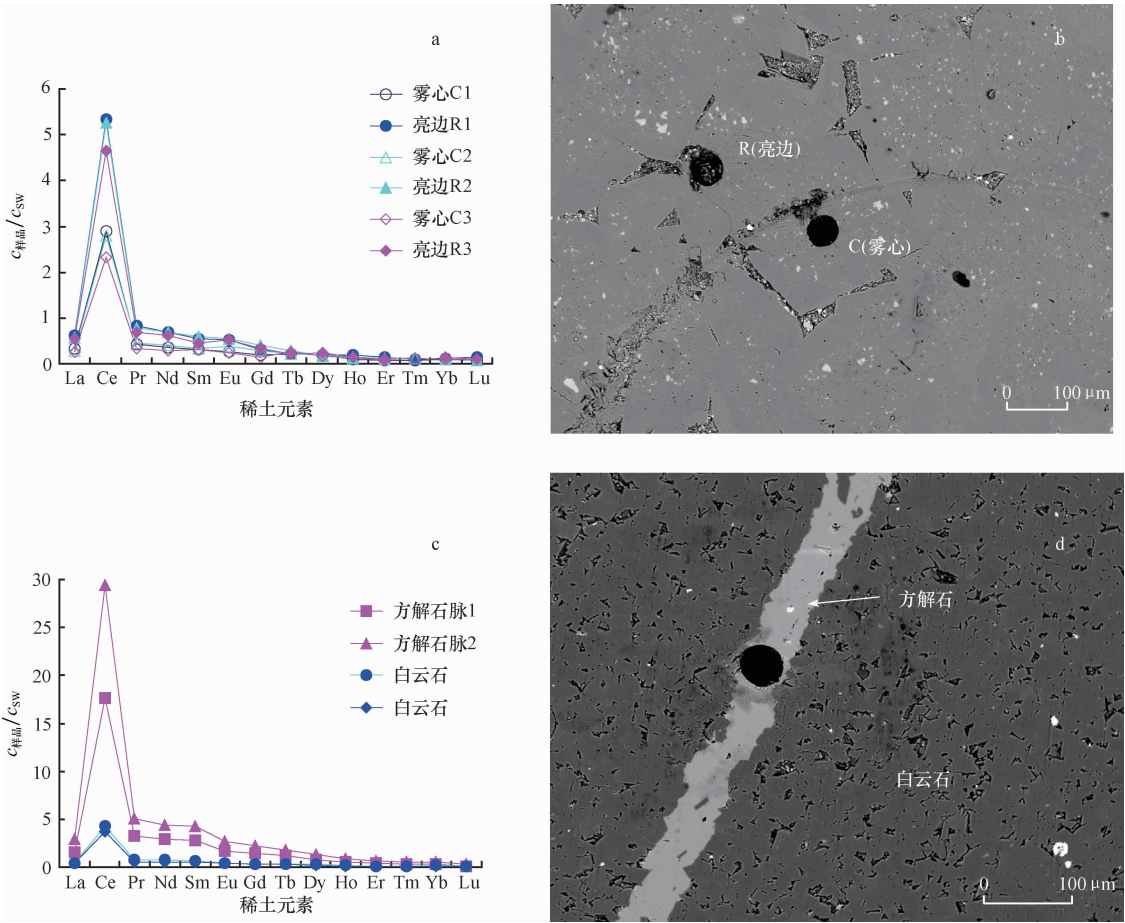


图4 塔里木盆地古生界重结晶白云石和成岩充填方解石 REE 配分特征  
Fig. 4 REE distribution patterns of recrystallized dolomites and pore-filling diagenetic calcite veins  
in the Lower Paleozoic Tarim Basin

a, b. 重结晶白云石微区; c, d. 白云石及成岩充填方解石微区;  $c_{\text{样品}}$  和  $c_{\text{SW}}$  解释同图2

溶液中以 F 和 Cl 的稀土元素络合物为主,在酸性条件下,由于  $\text{H}^+$  对 F 有重要竞争,故酸性流体中 REE 主要与 Cl 络合,而 Cl 与 LREE 得络合物强于 HREE,故流体中 LREE 富集。因此,当热液流体作用于白云岩时,岩石中的 LREE 会向流体中迁移。

Eu 的异常归根到底是和 Eu 在不同的氧化-还原条件下具有不同的化学行为有关。Sverjensky<sup>[51,52]</sup> 和 Bau<sup>[29]</sup> 的研究认为,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  氧化还原电位(Eh)随温度的升高而急剧增加,即随温度的增加  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  的平衡向着氧逸度( $f_{\text{O}_2}$ )增加的方向转移,故在高温流体中,即使是在中等还原条件下, Eu 流体中主要以  $\text{Eu}^{2+}$  的形式存在。当热液流体与白云岩进行流体-岩石反应时,由于  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  具有相同的电价和相似的离子半径,  $\text{Eu}^{2+}$  会取代白云石中的  $\text{Ca}^{2+}$ ,从而导致岩石中出现正 Eu 异常。

四川盆地盘龙洞局部受热液改造鲕粒白云岩

全岩 REE 分析显示(图 5a),岩石 REE 含量较低,出现明显正 Eu 异常和负 Ce 异常, LREE 亏损, HREE 相对 LREE 富集, REE 配分曲线起伏不平。其中,除负 Ce 异常是由于岩石早期受大气降水淋滤外,其他特征都可以用热液流体作用的原理来解释。另外,塔里木盆地古生界白云岩的微区 REE 分析同样显示类似的受热液改造的 REE 特征(图 5b),与热液接触的白云石边部 REE 含量较低,正 Eu 异常明显,配分曲线波动较大,核部由于改造较弱保持了正常海水来源特征。

综上所述,热液流体作用的白云岩 REE 判别模式为,热水淋滤作用使白云岩的 REE 含量降低,热液与白云岩的相互作用又使白云岩显示出正 Eu 异常,复杂的叠加改造往往使白云岩失去了海水来源的原始 REE 特点,而表现出起伏不定的复杂变化。

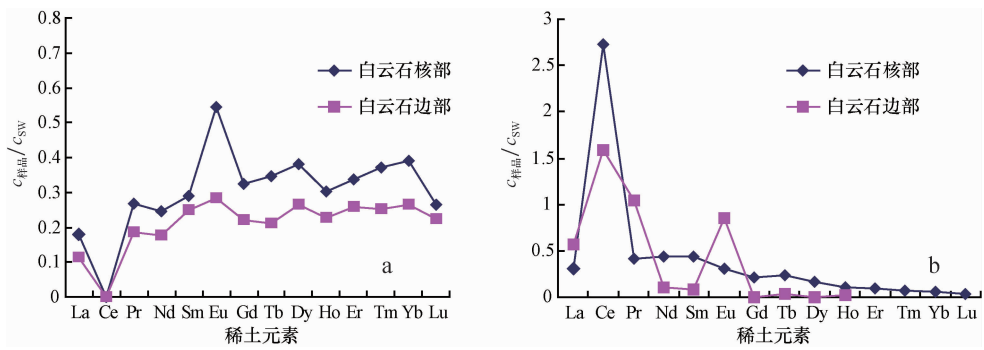


图 5 热液作用白云岩 REE 配分特征

Fig. 5 REE distribution patterns of hydrothermal altered dolomites

a. 川东北盘龙洞飞仙关组热液改造鲕粒白云岩;b. 塔里木盆地地下古生界热液改造白云石微区; $c_{\text{样品}}$ 和 $c_{\text{SW}}$ 解释同图 2

4 结论与讨论

白云岩成岩-演化过程中各种流体作用会使其 REE 含量和配分特点受到不同程度的改造。通过对白云岩全岩和微区 REE 分析,利用海水对测试数据标准化后,不同流体作用的白云岩显示出不同的 REE 组成和配分特征,由此建立了不同流体作用的 REE 判别模式。

1) 受成岩改造较弱的白云岩继承海水 REE 特征,显示海水来源的 REE 模式,全岩 REE 总量低(一般小于 20  $\mu\text{g/g}$ ),除一定程度的正 Ce 异常外,LREE 稍富集,HREE 的配分曲线较为平坦。

2) 大气降水淋滤模式,全岩 REE 含量低于正常白云岩,Ce 正异常程度减弱,甚至出现负 Ce 异常,LREE 富集,微区上,大气淡水成因的方解石脉显示以上类似的配分模式,具更低的 REE 含量。

3) 成岩-成烃流体作用模式,全岩 REE 含量稍微降低,但配分模式保持与海水类似;微区上,重结晶白云石边部 REE 含量和  $Ce_{\text{SWN}}$  值高于核部,成岩流体沉淀的方解石 REE 含量和  $Ce_{\text{SWN}}$  值高于围岩。

4) 热液作用模式,REE 含量降低,出现正 Eu 异常,HREE 相对 LREE 富集,REE 配分曲线起伏不平。

白云岩的成岩演化过程往往复杂多变,流体作用也显示出复杂的多样性和多变性。成岩改造较强的白云岩可能受到多期次不同流体的作用,而且同一来源的流体在成分和地球化学性质上也不是一成不变。这就加大了运用 REE 分析流体作用的难度。例如塔中地区奥陶系碳酸盐岩,REE 分析发现(图 6),成岩改造较弱的灰岩显示了海水来源模式,白云石和萤石都显示热液作用特征,而方解石脉的情况就比较复杂(图 6 中红色

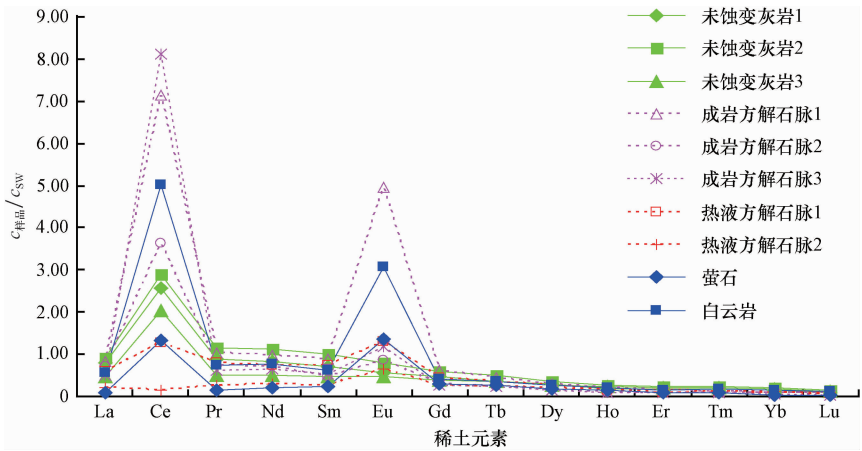


图 6 塔中地区奥陶系碳酸盐岩 REE 配分特征

Fig. 6 REE distribution patterns of the Ordovician carbonate rocks in the Tazhong area, the Tarim Basin

( $c_{\text{样品}}$ 和 $c_{\text{SW}}$ 解释同图 2)

虚线代表的样品),部分方解石脉具有热液成因特点,显示低 Ce 含量和正 Eu 异常,还有一部分方解石脉显示了成岩-成烃流体的特点,具有显著的正 Ce 异常,可能是热液流体与成岩流体叠加作用的产物。岩相学鉴定也发现,白云石和萤石形成于不同的期次,说明它们是不同的期次流体的作用结果。

因此,利用 REE 组成和配分特征识别和追踪白云岩成岩过程中流体来源和作用特征时,既要识别单一流体作用的典型特征,也要综合考虑不同期次流体作用叠加的影响。在研究流体作用过程中,首先要进行严谨细致的岩相学工作,然后才能够选择合适的样品和方法进行 REE 分析。当单凭稀土元素分析不能够充分说明问题,还需要借助其他手段,如碳氧同位素分析和锶同位素分析等手段。

### 参 考 文 献

- Zengler D H, Dunham J D, Ethington R L. Concepts and models of dolomitization [Z]. Society Economic Paleontologists Mineralogists, Special Publication, 1980
- Muller D W, McKenzie J A, Mueller P A. Abu Dhabi sabkha, Persian Gulf, revisited: application of strontium isotopes to test an early dolomitization model [J]. *Geology*, 1990, 18(7): 618-621
- Adams J E, Rhodes M L. Dolomitization by seepage refluxion [J]. *Assoc Petroleum Geologists Bull*, 1960, 44(12): 1912-1920
- Badiozamani K. The dorag dolomitization model, application to the middle Ordovician of Wisconsin [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1973, 43(4): 965-984
- Zengzhao F, Zhenkui J. Types and origin of dolostones in the Lower Palaeozoic of the North China Platform [J]. *Sedimentary Geology*, 1994, 93(3-4): 279-290
- Zengzhao F, Yongsheng Z, Zhenkui J. Type, origin, and reservoir characteristics of dolostones of the Ordovician Majiagou Group, Ordos, North China Platform [J]. *Sedimentary Geology*, 1998, 118(1-4): 127-140
- Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution [M]. New York: Oxford, 1985
- Henderson P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements [M]. New York: Elsevier, 1984. 1-32
- Haskin L A, Gehl M A. The rare-earth distribution in sediments [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1962, 67(6): 2537-2541
- Wang Y L, Liu Y G, Schmitt R A. Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at ~54 My [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(7): 1337-1355
- Piper D Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary [J]. *Chemical Geology*, 1974, 14(4): 285-304
- Banner J L, Hanson G N, Meyers W J. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1988, 58(3): 415-432
- Hecht L, Freiberger R, Gilg H A, et al. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany) [J]. *Chemical Geology*, 1999, 155(1-2): 115-130
- Qing H, Mountjoy E. 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
- 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]. *The Journal of Earth and Planetary Sciences*, Nagoya University, 2004, 51: 11-35
- 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: 213-230
- McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21(1): 169
- Aubert D, Stille P, Probst A, et al. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(19): 3339-3350
- Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Marine Chemistry*, 1994, 46(3): 217-235
- Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1995, 59(17): 3511-3524
- Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(1): 25-41
- 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
- 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
- Terakado Y, Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite [J]. *Chemical Geology*, 1988, 69(1-2): 103-110
- Kamber B S, Webb G E. The geochemistry of late Archaean micro-

- bial carbonate; implications for ocean chemistry and continental erosion history [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (15): 2509 – 2525
- 26 Miura N, Kawabe I. Dolomitization of limestone with  $\text{MgCl}_2$  solution at 150 °C: preserved original signatures of rare earth elements and yttrium as marine limestone [J]. *Geochemical Journal*, 2000, 34 (3): 223 – 227
- 27 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 247 ~ 276
- 28 Smedley P L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Cammenellis area, southwest England [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55 (10): 2767 – 2779
- 29 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 – 4): 219 – 230
- 30 Palmer M R. Rare earth elements in foraminifera tests [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1985, 73 (2 – 4): 285 – 298
- 31 蔺军, 周芳芳, 袁国芬. 塔河地区寒武系储层深埋藏白云石化特征 [J]. 石油与天然气地质, 2010, 31 (01): 13 ~ 21
- 32 崔海峰, 张年春, 郑多明, 等. 塔里木盆地牙哈断裂构造带寒武系白云岩潜山储层预测 [J]. 石油与天然气地质, 2009, 30 (1): 116 ~ 120
- 33 Murray R W, Buchholtz Ten Brink M R, Gerlach D C, et al. Inter-oceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: perspectives gained from the DSDP and ODP record [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56 (5): 1897 – 1913
- 34 Longerich H P, Günther D, Jackson S E. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355 (5): 538 – 542
- 35 Anders E, Grevesse N. Abundances of the elements: Meteoritic and solar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (1): 197 – 214
- 36 Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L, et al. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48 (12): 2469 – 2482
- 37 McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1989, 21 (1): 169
- 38 Goldberg E D, Koide M, Schmitt R A, et al. Rare-earth distributions in the marine environment [J]. *Journal of Geophysical Research (US)*, 1963, 68: 4209 – 4217
- 39 亨德森. 稀土元素地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 1989. 195 ~ 213
- 40 刘显凤, 蔡忠贤, 云露, 等. 塔河油田岩溶作用元素地球化学的特征响应 [J]. 石油实验地质, 2009, (3): 270 ~ 274
- 41 Sholkovitz E R, Church T M, Arimoto R. Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98 (D11): 20587
- 42 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279: 206 – 210
- 43 Wang X L, Jin Z J, Hu W X, et al. Using in situ REE analysis to study the origin and diagenesis of dolomite of Lower Paleozoic, Tarim Basin [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 2009, (5): 681 – 693
- 44 Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53 (3): 745 – 750
- 45 李开开, 蔡春芳, 蔡璐璐, 等. 塔中地区上奥陶统热液流体与热化学硫酸盐还原作用 [J]. 石油与天然气地质, 2008, 29 (2): 217 ~ 222
- 46 Michard A, Albarède F. The REE content of some hydrothermal fluids [J]. *Chemical Geology*, 1986, 55 (1 – 2): 51 – 60
- 47 Michard A, Albarede F, Michard G, et al. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 N) [J]. *Nature*, 1983, 303: 795 – 797
- 48 Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58 (23): 5105 – 5113
- 49 James R H, Elderfield H. Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geology*, 1996, 24 (12): 1147 – 1150
- 50 Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59 (21): 4329 – 4350
- 51 Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984, 67 (1): 70 – 78
- 52 黄文明, 刘树根, 张长俊, 等. 四川盆地寒武系储层特征及优质储层形成机理 [J]. 石油与天然气地质, 2009, 30 (5): 566 ~ 575

(编辑 高岩)