

碳酸盐矿物微量稀土元素测试新技术开发及应用

胡安平^{1,2,3}, 梁峰^{1,2,3}, 罗宪婴^{1,2,3}, 王永生^{1,2,3}, 乔占峰^{1,2,3}, 贺训云^{1,2,3}, 沈安江^{1,2,3}

(1. 国家能源碳酸盐岩油气重点实验室, 浙江 杭州 310023; 2. 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江 杭州 310023; 3. 中国石油 杭州地质研究院, 浙江 杭州 310023)

摘要:微量稀土元素在成岩环境重建和成岩流体演化示踪中具有重要的应用价值,溶液法是目前该领域较为成熟且常用的测定方法,但存在粉末样品需求量大,导致只能对多个微区成岩结构混合样进行测试;样品化学处理流程复杂、用时长且耗酸量大;测试精度有待提高。这些局限性在一定程度上制约了该技术的推广应用。依托国家能源碳酸盐岩油气重点实验室平台,开展了碳酸盐矿物微量稀土元素测试新技术的研究与开发,并取得了3项重要成果:①实现溶液法碳酸盐矿物微量稀土元素测试技术的升级,通过优化化学处理流程,使粉末样品需求量从50 mg降低至10 mg,满足了微区取样和测试的要求。同时,样品处理时间缩短,耗酸量从10 mL降至2 mL,数据相对误差从5%~10%降至2%~5%。②基于RESolution激光剥蚀系统、iCAP TQ三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪和QuadLock平台,成功开发了微量稀土元素激光面扫描成像新技术。该技术将检测含量下限从 $(1\sim10)\times10^{-9}$ 级降至 10^{-9} 级以下,图像空间分辨率从 $\geq5\mu\text{m}$ 提升到 $\leq1\mu\text{m}$,图像扫描和处理时间效率提高到原来的10倍。③微量稀土元素激光面扫描成像新技术的开发拓展了应用领域,除用于微区组构成岩环境重建及成岩流体演化示踪研究外,还可用于激光U-Pb同位素绝对年龄测定,提高测年成功率和精度。此外,该技术还用于研究微量稀土元素含量及其比值与矿物阴极发光(CL)特征的耦合关系。微区组构的微量稀土元素测试新技术的开发为碳酸盐岩储层成因研究提供了有力的技术支持。

关键词:微区组构;溶液法;激光面扫描成像;成岩流体示踪;微量稀土元素;碳酸盐矿物;储层成因

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Development and applications of new techniques for tests of trace elements and rare earth elements in carbonate minerals

HU Anping^{1,2,3}, LIANG Feng^{1,2,3}, LUO Xianying^{1,2,3}, WANG Yongsheng^{1,2,3}, QIAO Zhanfeng^{1,2,3},
HE Xunyun^{1,2,3}, SHEN Anjiang^{1,2,3}

(1. State Energy Key Laboratory for Carbonate Oil and Gas, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 2. Key Laboratory of Carbonate Reservoirs, CNPC, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 3. Hangzhou Research Institute of Geology, PetroChina, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

Abstract: Trace elements and rare earth elements (REEs) are of great value in reconstructing diagenetic environments and tracing the diagenetic fluid evolution. Presently, the solution method is recognized as a well-established, commonly used analytical method, but due to its high demand for powdered samples, it is only applicable to mixed samples of multiple diagenetic microfabrics with relatively low accuracy. With the support of the State Energy Key Laboratory for Carbonate Oil and Gas, we conduct the research and development of new techniques for analyzing trace elements and REEs in carbonate minerals, achieving three significant outcomes. First, upgrading the technique for testing trace elements and REEs in carbonate minerals with solution method. The required quantity of powdered samples gets reduced from 50 mg to 10 mg, meeting the sampling and testing requirements of microfabrics. Moreover, less time is needed for sample analysis and tests, so does the acid consumption, falling from 10 mL to 2 mL, resulting in a lower relative error of analysis and tests of 2%~5% from 5%~10%. Second, developing a new continuous laser mapping technique for trace elements and REEs using a laser ablation system and a triple quadrupole inductively coupled plasma mass

收稿日期:2024-08-06;修回日期:2024-11-23。

第一作者简介:胡安平(1982—),女,博士、教授级高级工程师,碳酸盐岩储层与实验技术研发。E-mail:huap_hz@petrochina.com.cn。

通信作者简介:梁峰(1987—),男,博士、高级工程师,碳酸盐岩地球化学与实验技术研发。E-mail:liangf_hz@petrochina.com.cn。

基金项目:国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目(U23B20154);国家自然科学基金面上项目(42372169)。

spectrometer (ICP-MS) platform. With this technique, the lower limit of detection content is reduced from 1-10 ppb to a sub-ppb level, while the spatial resolution of images rises from $\geq 5 \mu\text{m}$ to $\leq 1 \mu\text{m}$, and the time efficiency for image scanning and processing is increased by 10 times. Third, besides its applications in reconstructing the diagenetic environments of microfabrics and tracing the diagenetic fluid evolution, this new technique developed can improve the success rate and accuracy of laser-ablation U-Pb isotopic absolute dating.

Key words: microfabric, solution method, continuous laser mapping, diagenetic fluid tracing, trace and rare earth element, carbonate mineral, reservoir origin

引用格式: 胡安平, 梁峰, 罗宪婴, 等. 碳酸盐矿物微量稀土元素测试新技术开发及应用[J]. 石油与天然气地质, 2025, 46(2): 365-376. DOI: 10.11743/ogg20250203.

HU Anping, LIANG Feng, LUO Xianying, et al. Development and applications of new techniques for tests of trace elements and rare earth elements in carbonate minerals[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(2): 365-376. DOI: 10.11743/ogg20250203.

微量元素指在矿物或介质中含量低于0.005%~0.010%的元素, 约有70种, 用于碳酸盐(岩)研究的微量元素主要有Sr, Mg, B, Ba, Na, Fe和Mn等, 在矿物或介质中的分布不均微量元素最典型的特征, 据此可以通过微量元素含量的变化示踪沉积和成岩产物的介

质特征和环境(图1a)^[1]。利用微量元素确定成岩作用所发生的成岩环境时得到了广泛的认同, 各主要成岩环境成岩介质的微量元素成分存在很大的差异, 以至于从中沉淀的胶结物可以从各自的微量元素特征上轻易地加以识别, 尤其是Sr, Mg, B, Ba, Na, Fe和Mn

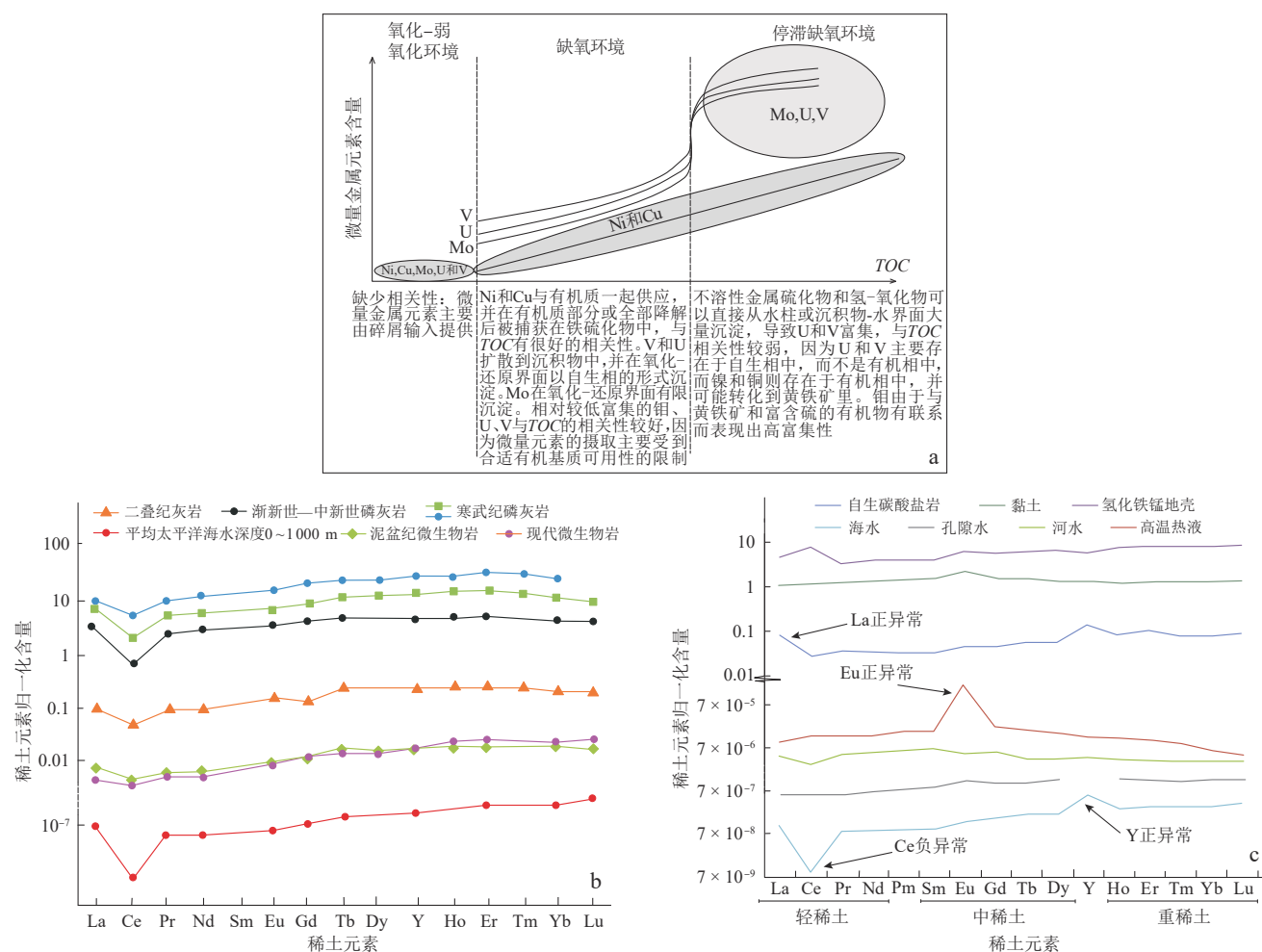


图1 微量元素和稀土元素的沉积、成岩环境指示意义

Fig. 1 Implications of sedimentary and diagenetic environments for trace elements and REEs

a. 微量元素含量对水体含氧量的指示^[1]; b, c. 不同物质成分的稀土元素含量标准化后配分曲线特征^[5-6]

元素^[2]。

稀土元素(REE)包括15个从La到Lu(原子序数 $Z=57\sim 71$)的镧系元素,碳酸盐(岩)研究中还包括化学性质类似的钇(Y,原子序数 $Z=39$)。根据原子序数,将稀土元素分为3类:①轻稀土元素(LREE),包括La, Ce, Pr和Nd;②中稀土元素(MREE),包括Sm, Eu, Gd, Tb, Dy和Ho;③重稀土元素(HREE),包括Er, Tm, Yb和Lu^[3]。稀土元素主要以+3价态存在于介质中,在碳酸盐矿物中,REE³⁺与Na⁺和Ca²⁺半径相近,常交代Na⁺和Ca²⁺进入碳酸盐晶格中,如果碳酸盐矿物与周围介质达到元素和同位素平衡,其元素含量和同位素组成能够指示沉积或成岩时介质性质^[4]。常用稀土元素总量(Σ REE)、配分型式(LREE, MREE和HREE的组成)、稀土元素异常等指标示踪沉积和成岩产物的介质特征和氧化还原环境(图1b, c)^[5-6]。在氧化的海水中, Ce³⁺很容易被氧化成难溶的Ce⁴⁺,从而与其他REE分离,使海水中出现Ce负异常,在埋藏成岩过程中,随温度升高, Ce³⁺易被还原为难溶解的Ce²⁺和Eu³⁺。易被氧化为难溶解的Eu⁴⁺,使Ce和Eu富集出现正异常^[7-8]。

目前微量稀土元素较为成熟且常用的测定方法是溶液法,测试需钻取足够量(50 mg)的粉末样品,需在超净化学实验室里消解样品,单样品消解时间需15 d,用酸量近10 mL,溶液配置采用体积法,微量稀土元素的校正方式采用单内标单外标法。溶液法微量稀土元素测定技术虽然较为成熟且常用,但存在3个方面的局限性。①需要50 mg的粉末样。众所周知,碳酸盐成岩矿物绝大多数为微米级的微区组构,用牙钻在微区组构中获取50 mg的粉末样,而且做到不混样,能满足条件的样品很少。所以该技术目前主要用于全岩或溶蚀孔洞中充填的大组构块晶方解石和白云石的微量稀土元素测定。②由于成岩矿物中微量稀土元素的含量超低,样品的化学处理需要在百级超净实验室进行,以降低背景值。众所周知,百级超净实验室的建设和维护费用很高,而且化学处理的流程复杂且用时长,用酸量大,加上体积法配置溶液带来肉眼观察刻度的误差,导致测试效率和精度低。③溶液法微量稀土元素含量测定提供的测定结果是样品点的数据。这些数据很可能代表多个世代成岩产物的平均值,无法示踪微区成岩组构的成岩环境和成岩流体的演化。

随着激光剥蚀技术和数据处理技术的进步,由溶液法向激光法、激光点检测向激光面扫描成像升级是实验技术的发展趋势,微量稀土元素测试技术也不例外。本文重点介绍项目团队依托国家能源和中国石油碳酸盐岩储层重点实验室平台开发的微量稀土元素测

试技术,包括溶液法微量稀土元素测试技术的升级和微量稀土元素激光面扫描成像新技术的开发,尤其是微量稀土元素激光面扫描成像新技术大大拓展了推广和应用领域。

1 微量稀土元素测试新技术开发

目前微量稀土元素测试最常见且较为成熟的方法是溶液法,但仍存在技术局限性和升级空间。随着激光剥蚀技术和数据处理技术的进步,微量稀土元素激光面扫描成像新技术开发也成为可能,为成岩环境重建和成岩流体演化示踪提供更为精确的约束条件。

1.1 溶液法微量稀土元素测试技术升级

原有溶液法微量稀土元素测试技术存在局限性。①样品需求量大(50 mg),很多微区组构无法获取足够量的粉末样品,该方法只适用于全岩或成分均匀的大组构(如溶蚀孔洞中充填的大组构块晶方解石和白云石)的微量稀土元素测定;②需要在超净化学实验室里消解样品,用时长,耗酸量大;③溶液样品的配置采用体积法,依赖肉眼观察体积刻度导致误差大;④数据处理通常采用单内标-单外标法,数据精度有待提高。

项目团队通过攻关,升级了溶液法微量稀土元素测试技术,各项技术指标与原技术指标相比,均有了大幅的提高。①优化样品前处理流程。在系统分析消解试剂、试剂浓度、消解温度及消解时间等影响因素的基础上,采用氢氟酸-硝酸-盐酸组合消解法[15 N HNO₃ (0.4 mL), 7 N HNO₃ (0.8 mL), 2 N HNO₃ (0.6 mL), 11 N HCl (0.2 mL), 23 N HF (1 mL)],经高压罐-烘箱72 h熔融处理,样品需求量从50 mg降低至10 mg,解决了微区组构样品取样难的问题,大幅提高了检测样品的适用范围;同时耗酸量从10.0 mL降低至3.4 mL,化学处理时间大幅缩短,提高了检测效率。②溶液配置采用电子天平的称重法,精度可以达到0.01 mg,而肉眼观察体积刻度的体积法能达到的精度为1 mg,由此解决了体积法导致误差大的问题。③编写了DataBoard数据处理软件,实现了微量元素的数据校正方式从单内标-单外标向多内标-多外标的升级。多内标-多外标校正方式采用W-2a, BHVO-2, BCR-2和BIR-1a等天然样品作为外标插值校正,并采用Rh, In, Re和Bi等元素作为内标元素校正测试数据。通过采用不同内标元素降低测试过程中不同元素的质量歧视效应,多外标校正方式可以解决单一外标测试结果误差较大的问题,大幅提高了数据精度。升级后的溶液

法微量稀土元素测试流程见图2,升级前、后技术指标对比见表1。

1.2 微量稀土元素激光面扫描成像新技术开发

1.2.1 技术现状

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术由激光剥蚀系统和电感耦合等离子体质谱仪联机组成,是20世纪80年代由Gray^[9]等开创。基本原理是将激光微束聚焦于样品表面,使之熔蚀并气化,由载气将样品气溶胶微粒送入等离子体中进行电离,再经质谱系统进行质量过滤,最后用接收器分别检测不同质荷比的离子。该技术不仅克服了溶液法处理样品的种种困难和缺陷,提高了进样效率,同时也消除了样品经水和酸溶解导致的多原子和离子干扰。该技术具激光原位分析、实时检测、分析快速、低成本、样品制备简单、较高灵敏度($<0.1 \times 10^{-6}$)、较高空间分辨率($<5 \mu\text{m}$)以及可同时测定多种元素和同位素含量和比值等优势。通过不断的完善和发展,该技术已在地球科学、材料科学、环境科学和生命科学等领域得到了广泛的应用。

LA-ICP-MS分析法主要分为点剥蚀和面扫描两种类型。点剥蚀是常见的原位微区分析方法,面扫描则对激光剥蚀系统有自动扫描要求。目前通过LA-ICP-MS分析技术对样品进行面扫描的策略有两种:①点剥蚀,根据剥蚀点的坐标位置和获得的信号强度进行成图,该方法的优点是能准确测定元素含量,缺点是分析时间过长,对 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 区域的高分辨率扫描,剥蚀时间耗时至少10 h以上,对激光剥蚀系统和质谱仪的要求也较高,目前该方法不常用;②线扫描,能快速对分析区域进行扫描并通过软件成图,该方法最大的优势是节省分析时间,数据处理相对容易,是目前常用的面扫描分析方法^[10-12]。该方法的缺点是激光剥蚀信号存在叠加和干扰问题,随着激光剥蚀仓的改进,该问题已逐步得到解决。

LA-ICP-MS面扫描技术对激光剥蚀系统的要求较为苛刻:①信号传输高效且无拖尾,剥蚀产生的气溶胶信号在停止剥蚀后1 s内需降低至小于1%,早期设计的激光样品仓气体扩散空间较大,导致信号拖尾(3~5 s)较为严重,很难满足面扫描的高精度要求;②样品表面平滑并平行于剥蚀聚焦面;③较大的样品台有利

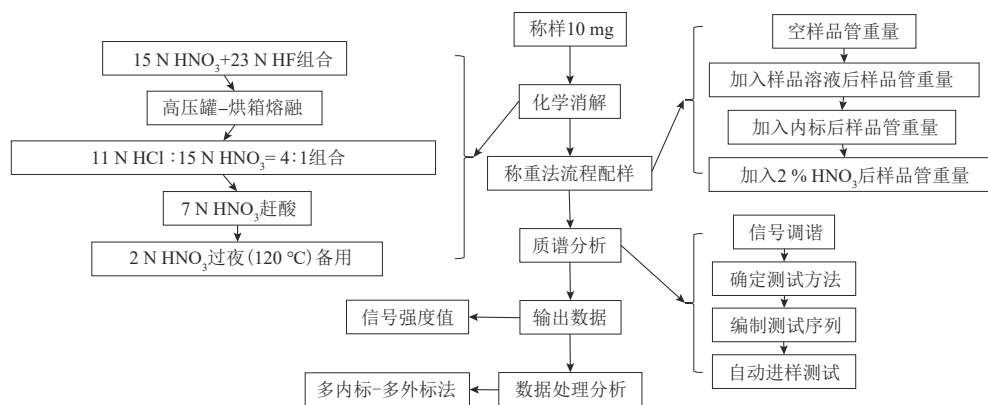


图2 溶液法微量稀土元素测试技术流程图

Fig. 2 Flow chart of the solution-based technique for analyzing trace elements and REEs

表1 升级前、后溶液法微量稀土元素测试技术指标对比

Table 1 Comparison of technical indicators for trace element and REE tests based on the solution method before and after upgrading

序号	对比内容	升级前技术指标	升级后技术指标	升级后技术优势
1	消解试剂	王水、高氯酸	氢氟酸、硝酸、盐酸	有效脱硅
2	试剂提纯	分析纯(AR级)	二次纯化	降低本底,提高检测精度
3	消解方法	电热板法	高压罐消解法	有效提高消解效率
4	样品需求量	50 mg	10 mg	扩大检测样品的适用范围
5	耗酸量	10.0 mL	3.4 mL	降低耗酸量
6	溶液配置及使用器具	体积法(离心管、定容瓶,肉眼观测,精度1 mg)	称重法(电子天平,精度0.01 mg)	提高检测数据准确度
7	数据处理	单内标-单外标	多内标-多外标	提高微量稀土元素数据校正的精度
8	测试精度	相对误差5%~10%	相对误差2%~5%	检测精度提高1倍

于放置较大样品,如岩石探针片和珊瑚切片等。激光剥蚀系统剥蚀仓的改进,特别是双室样品仓设计,大大提高了激光剥蚀气溶胶传输效率,同时,其样品仓较大,可同时放置多个岩石探针片或靶材进行扫描分析。当前能满足面扫描分析的激光剥蚀系统包括ASI公司的激光剥蚀系统^[12]、PhotonMachines公司的Analyte激光剥蚀系统^[13]和NewWave公司的激光剥蚀系统^[14],它们均采用双室样品仓设计。

激光面扫描技术的另一个较为关键的问题是软件开发。激光剥蚀面扫描获得大量复杂的数据,需要专属的处理软件进行数据处理和校正,节约处理时间。当前主流的激光面扫描数据处理软件为基于igorpro数据系统开发的iolite软件^[15-16],该软件是目前LA-ICP-MS使用的主流软件。有些实验室也开发内部使用的软件,如利用excel结合ArcGIS进行数据处理和成像^[12,17],或基于连续点剥蚀数据处理软件LAMTRACE^[11]进行数据处理和成像。Rittner^[18]利用R语言开发的LAICPMS软件也可用于激光面扫描数据处理和成像。

目前,国际上常用的GeoLas HD激光剥蚀系统和高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(型号Element XR)联合建立微量元素激光面扫描成像技术,检测含量下限 $\geq 0.1 \times 10^{-9}$,激光束斑直径 $\geq 20 \mu\text{m}$,对 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积扫描处理用时需10 h,图像空间分辨率 $\geq 5 \mu\text{m}$ 。然而,无论是测试灵敏度、束斑大小、测试精度还是效率均难以满足成岩流体演化示踪要求。

1.2.2 新技术开发

微量稀土元素激光面扫描成像新技术开发面临3个难点:①缺少基质匹配的碳酸盐矿物标样;②图像空间分辨率和成像质量有待提高;③测试时间长,测试效率有待提高。项目团队依托国家能源和中国石油碳酸盐岩储层重点实验室平台,通过碳酸盐矿物标样开发、装置甄选和改进优化(与QuadLock装置联用)和数据处理软件开发,解决上述3个方面问题,开发了微量稀土元素激光面扫描成像新技术(图3)。

1) 基质匹配的碳酸盐矿物标样开发,消除基体效应。

微量稀土元素激光面扫描成像技术开发需要通过标样的校正才能实现数据的定量处理,但目前没有关于碳酸盐矿物激光法微量稀土元素测试标样的文献报道,更无法购得相关的标样。为此,项目团队在技术开发过程中筛选了一块致密的珊瑚礁白云岩(样品号XK),通过溶液法微量稀土元素测试技术测定不同部位的微量稀土元素含量(表2),发现样品中微量稀土元素含量均一,适合作为激光法微量稀土元素分析方法的标样,解决了碳酸盐矿物激光法微量稀土元素分析中缺乏基体匹配标样导致数据无法准确校正的难题。

2) 装置甄选与改进、软件开发,提高空间分辨率和成像质量。

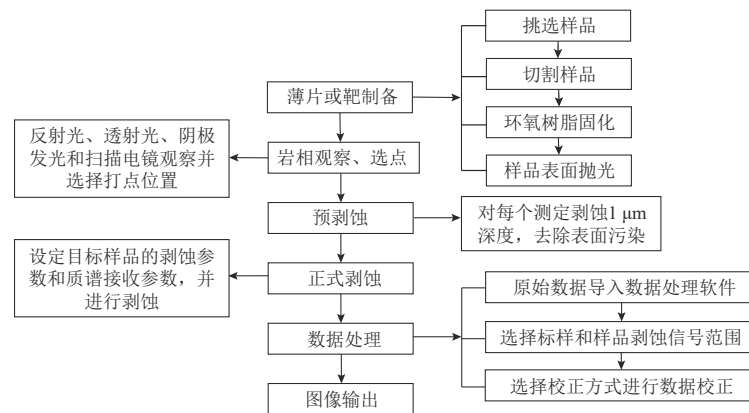


图3 微量稀土元素激光面扫描成像技术流程图

Fig. 3 Flow chart of new laser mapping technique for trace elements and REEs

表2 XK白云岩的微量元素组成

Table 2 Trace element composition of dolomite sample XK

元素	Li	Mn	Fe	Cu	Sr	Y	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm
含量/ 10^{-6}	1.092	1.746	113	0.521	182	2.563	1.329	1.429	0.545	0.287	1.260	0.289
元素	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U
含量/ 10^{-6}	0.072	0.344	0.053	0.306	0.062	0.157	0.020	0.113	0.016	0.345	0.022	0.362

RESolution 激光剥蚀系统与 iCAP TQ 三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪联用,对岩石/薄片微量稀土元素的激光面扫描具有较高的分辨率。通过以下软硬件改进,有效提高分辨率和成像质量:①改进进样管道,更换塑料软管为硝酸清洗过的特氟龙管,在管道中间部分加入信号匀化装置,消除了测试过程元素信号的波动,有效地提高了元素面扫描的空间分辨率;②改进吹扫流程,把特氟龙管道直径从 4 mm 减小到 2 mm,管道长度从 2 m 降低到 1 m,使得样品从激光剥蚀传输到质谱仪的时间缩短到 2 s,吹扫时间降低到 2 s,元素背景信号下降 10 倍;③开发多外标多曲线的数据处理软件,与单外标曲线校正方式相比,多外标多曲线校正方式使用多组基体匹配标样的标准曲线校正测试结果,比单外标曲线校正结果误差更小,提高数据精度,提升成像质量。通过以上硬件改进和软件开发,使得元素检测含量下限降低至 0.1×10^{-9} ,激光束斑直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ (微束斑),空间分辨率由原有技术的 $\geq 5 \mu\text{m}$ 提高到新技术的 $1 \mu\text{m}$ 。

3) 与 QuadLock 装置联用,缩短扫描时长,提高测试效率。

QuadLock 装置同时连接 RESolution 激光剥蚀系统与 iCAP TQ 三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪,实时监控质谱仪的质量扫描频率,通过动态调节激光发射频率,使该频率与质谱仪的质量扫描频率保持一致,达到节省测量时间的效果。QuadLock 装置是一套连接四极杆高压装置去控制质量过滤器的发射控制系统,通过微处理器持续检测四极杆整个质量扫描的开始和结束时间并对激光发出剥蚀指令,确保激光器与质谱仪的检测时间完全匹配,利用 QuadLock 装置消除混叠和干扰,提高测试效率。扫描 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积,采用 $50 \mu\text{m}$ 直径的激光束斑,20 种元素扫描处理时间由原技术的 10 h 降低至新技术的 1 h。

国际上基于 GeoLas HD 激光剥蚀系统和高分辨

率电感耦合等离子体质谱仪(型号 Element XR)平台建立的微量元素激光面扫描成像技术,检测含量下限 $\geq 1 \times 10^{-9}$,激光束斑直径 $\geq 20 \mu\text{m}$, $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积扫描处理用时需 10 h,图像空间分辨率 $\geq 5 \mu\text{m}$;本项目组基于 RESolution LR-S155 激光剥蚀系统、三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪(iCAP TQ)、QuadLock 装置平台和改进的 iCAP TQ 四极杆 ICPMS 进样系统建立的微量元素激光面扫描成像技术,检测含量下限降低至 0.1×10^{-9} ,激光束斑直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ (微束斑), $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积扫描和处理用时由 10 h 缩短至 1 h,图像空间分辨率由 $\geq 5 \mu\text{m}$ 提高至 $\leq 1 \mu\text{m}$ 。新技术与原有技术相比,成像精度和检测效率大幅提高。

综上所述,微量稀土元素激光面扫描成像新技术具有以下几个方面的明显优势(表 3):①样品制备简单,只需要将样品制成薄片或者靶材,不需要像溶液法那样经过复杂的化学处理流程;②空间分辨率高、测试效率高;③从单个元素到元素比值,不仅可得到平面空间分布特征,还可得到任意线段和任意方位的定量数据。

2 微量稀土元素激光面扫描成像技术应用

微量稀土元素激光面扫描成像新技术的开发,大幅提高了图像空间分辨率,缩短了扫描时间,拓展了技术应用领域。除成岩矿物和成岩流体演化示踪外,还可应用于激光 U-Pb 同位素测年,提高测年成功率及精度,同时为矿物阴极发光(CL)特征及控制因素研究提供手段。

2.1 为成岩环境重建和成岩流体演化示踪提供手段

埋藏过程中成岩矿物随成岩环境的变化往往会出现微米级的环带状构造,这些环带状构造记录了成岩

表 3 微量稀土元素激光面扫描成像技术指标对比

Table 3 Comparison of technical indicators between the original and the new laser mapping techniques for trace elements and REEs

序号	对比内容	原有技术指标	新技术指标	新技术技术优势
1	碳酸盐矿物标样	无碳酸盐矿物标样	XK 白云岩标样	解决了基体效应的问题
2	数据处理	无专属软件,半定量数据处理	多外标、多曲线数据处理软件,定量数据处理	提高数据精度和准确性
3	图像空间分辨率	$5 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$	图像空间分辨率大幅提高,图像更为清晰
4	灵敏度	$(1 \sim 10) \times 10^{-9}$	$< 10^{-9}$	检测含量下限大幅降低
5	测试时长	扫描 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积样品, $50 \mu\text{m}$ 直径激光束斑, 20 种元素扫描处理需要 10 h	扫描 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 面积样品, $50 \mu\text{m}$ 直径激光束斑, 20 种元素扫描处理需要 1 h	测试效率提高到原来的 10 倍

介质的属性和演化过程,而通过环带状构造的元素地球化学特征研究,可以重建地质历史时期成岩介质的属性和演化。但溶液法和点激光法元素地球化学测试只能提供单点数据,受样品用量和激光斑束直径大小的限制,测试数据很可能代表诸多环带的平均值,而且不能直观地展示环带分布特征,难以建立单个环带与元素地球化学特征之间的匹配关系。微量稀土元素激光面扫描成像技术很好地解决了这一难题。

以塔里木盆地西北缘震旦系奇格布拉克组为例,探讨微量稀土元素激光面扫描成像技术在成岩环境重建及演化研究中的应用。图4的样品采自阿克苏地区肖尔布拉克西沟剖面上震旦统奇格布拉克组,样品编号Q-58。基于镜下的显微特征分析,由早到晚依次识别出:①围岩;②纤状环边白云石;③叶片状白云石;④细-粉晶粒状白云石;⑤中晶粒状白云石;⑥热液白云石及石英。对样品开展以微区结构组分为单元的元素和同位素地球化学分析测试(表4),其中就包括了微量稀土元素激光面扫描成像分析(图4),该技术很好地建立了微区结构组分与微量稀土元素含量、碳-氧稳定同位素含量、铈同位素特征及U-Pb同位素年龄之间的匹配关系,为成岩产物的成岩环境重建和成岩流体演化示踪提供了可靠的依据。

①围岩:阴极发光呈现昏暗发光,形成于蒸发海水成岩环境。

②纤状环边白云石:广泛发育于奇格布拉克组顶部的储集层中,围绕窗格孔和溶蚀孔洞边缘生长,具多圈层和明暗相间特征。纤状环边白云石胶结物被认为形成于海底成岩环境,通过沉淀文石矿物发生交代作用而形成^[20-21]。在元素面扫描图像中,该类胶结物的Li, Mn, Fe, Sr, Ba, Th及U元素含量与围岩均较为一

致,反映了与围岩相似的形成环境,Mn和Fe含量普遍较高,这与震旦纪时期全球铁锰质海洋的特征相符,具有全球范围的一致性^[22-23]。碳-氧稳定同位素、铈同位素和阴极发光特征同样与围岩及同期海水值十分接近^[24],且U-Pb同位素年龄与围岩年龄相近,因此认为纤状环边白云石胶结物是海水胶结作用的产物。

③叶片状白云石:继纤状环边白云石之后的第二期胶结物,同样呈环边状沿孔洞边缘向中心生长,但仅发育于较大的岩溶孔洞中,构成花边状构造。面扫描图像显示叶片状白云石元素含量较为均一,不发育环带结构,指示了相对稳定的成岩环境。与纤状环边胶结物相比,该期胶结物呈现Mn和Fe含量显著降低的特征。刘丽红^[25]针对现代海洋及淡水的研究表明,淡水中的Mn和Fe浓度约为 0.4×10^{-9} 和 20×10^{-6} ,分别为海水浓度的50和197倍,但由于震旦纪海水的Mn和Fe含量极高,这2种元素含量的骤降恰恰反映了受震旦纪海水影响的减弱,并受到大气淡水的影响,故认为其形成于受大气淡水影响的封存海水中。碳-氧稳定同位素、铈同位素和阴极发光特征指示了大气淡水的注入^[26-27]。

④和⑤粒状白云石:包括细-粉晶粒状白云石和中晶粒状白云石,是奇格布拉克组较为常见的胶结物,分布于中部和顶部储层段,半充填或全充填于格架(溶)孔、窗格孔和溶蚀孔洞中。中晶粒状白云石充填于细-粉晶白云石之后的残余孔洞中。低Sr含量是埋藏成岩环境的标志^[28],而U在含氧水体中呈可溶的氧化态,在缺氧环境中呈不溶的还原态,随着成岩环境还原性的逐渐增强,U将发生强烈的去除作用导致含量骤降^[29-30],随着埋深增加和还原性增强,低价的Mn²⁺和Fe²⁺将取代白云石晶格中的Ca²⁺和Mg²⁺,使白云石的

表4 Q-58样品不同成岩组分的元素和同位素地球化学特征^[19]

Table 4 Geochemical characteristics of elements and their isotopes in various diagenetic fabrics in sample Q-58^[19]

结构组分	U-Pb 年龄/Ma	碳、氧稳定同位素比值		⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	阴极发光	成岩环境
		$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$			
围岩	576.0±16.0	1.007 ~	-5.936 ~	0.708 74	昏暗发光	蒸发海水成岩环境 ^[19]
	560.0±26.0	2.795	-4.290	0.708 70		
纤状环边白云石	553.0±20.0	2.033 ~ 2.158	-7.125 ~ -6.566	0.708 84	昏暗发光- 橘红色中等发光	蒸发海水成岩环境
	556.0±17.0					
	513.0±20.0					
叶片状白云石	542.7±8.0	1.001 ~	-6.651 ~	0.708 85	昏暗发光	受大气淡水影响的封存海水
	542.0±26.0	1.598	-6.610			
细-粉晶粒状白云石	486.3±6.8	1.834	-8.253	0.709 00	不发光- 昏暗发光	还原的埋藏成岩环境
中晶粒状白云石	472.3±7.7	1.502	-8.766	0.709 13		
热液白云石及石英	215.0±30.0	-3.53 ~ -3.51	-10.39 ~ -9.50	0.709 30 ~ 0.709 46	橘红色, 明亮发光	印支早期构造热事件产物

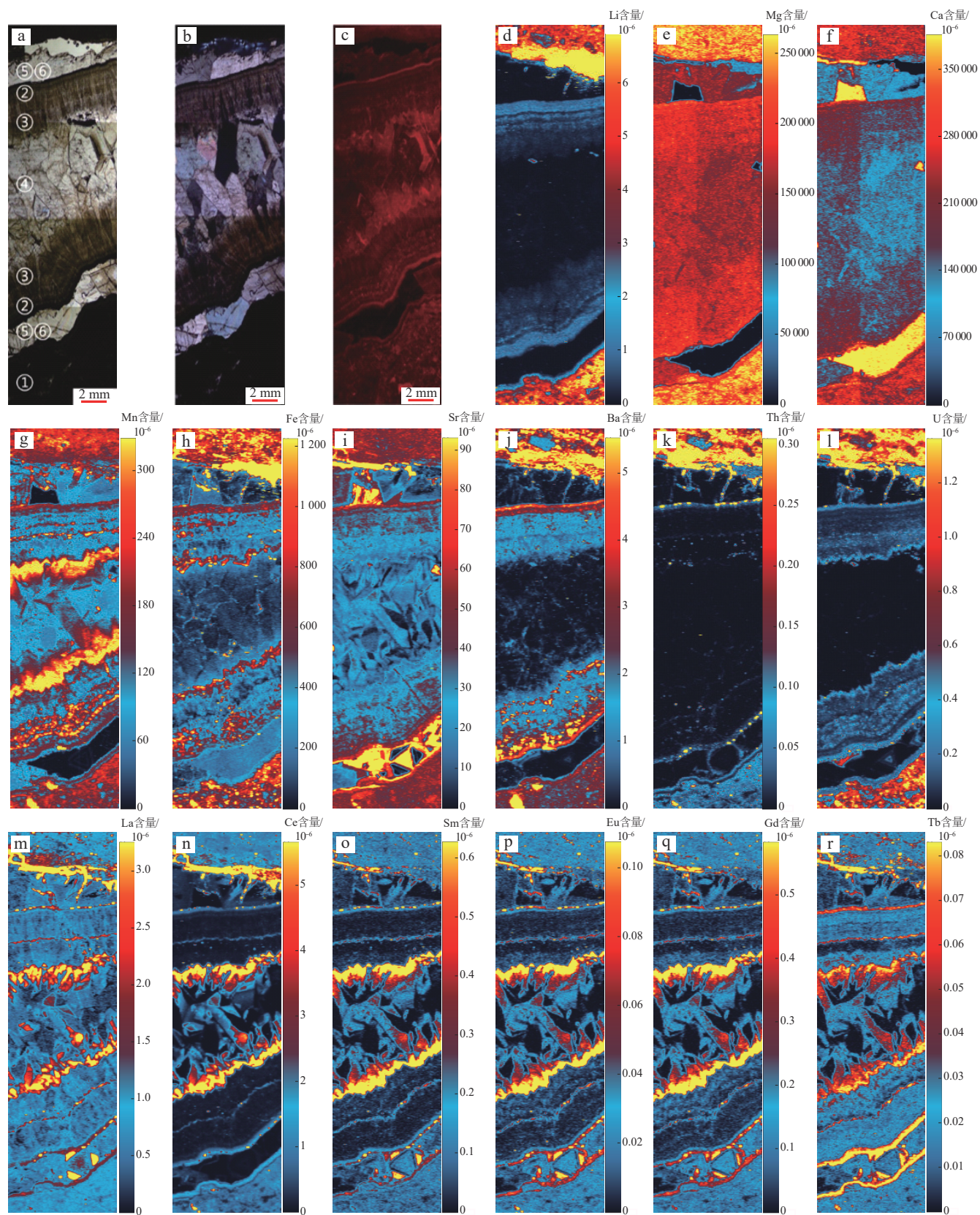


图4 样品Q-58的单偏光、正交光、阴极发光显微照片及微量元素2D分布激光面扫描图像

Fig. 4 Plane-polarized, cross-polarized, cathodoluminescence (CL), and 2D trace element distribution images of sample Q-58

a. 单偏光(①围岩;②纤状环边白云石;③叶片状白云石;④细-粉晶粒状白云石;⑤中晶粒状白云石;⑥热液白云石及石英);b. 正交光;c. 阴极发光;
d—r. 分别为微量元素Li,Mg,Ca,Mn,Fe,Sr,Ba,Th,U,La,Ce,Sm,Eu,Gd和Tb的2D分布图
(使用100 μm 的薄片进行元素面扫描。)

Mn和Fe含量升高。粒状白云石元素面扫描图像中低Sr,低U和高Mn,Fe含量的粒状白云石无疑指示了还原的埋藏成岩环境,粒径大小与晶体生长空间大小呈正相关。氧同位素值($\delta^{18}\text{O}$)与叶片状白云石相比,继续向负偏移,分别达 -8.253% 和 -8.766% ,也指示了还原的埋藏成岩环境。

⑥热液白云石及石英:分布于规模较大的溶蚀孔洞、顶部风化壳储层的溶蚀孔洞或裂缝中,为充填残留孔洞的最晚一期成岩矿物。其晶形粗大,呈马鞍状外形,并与石英伴生。氧同位素均发生强烈负偏移($-10.39\% \sim -9.50\%$),锶同位素明显高于纤状、叶片状和粒状白云石,表明成岩流体受到高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素含量比值的壳源锶影响^[31],元素面扫描图像中低镁、低锰、高钙含量及U-Pb同位素年龄($215.0 \text{ Ma} \pm 30.0 \text{ Ma}$)揭示其与印支早期构造热事件有关。

2.2 为矿物阴极发光特征及控制因素研究提供手段

与微量稀土元素激光面扫描成像技术一样,矿物阴极发光技术也能生成成岩矿物的发光图像,并随着成岩介质和环境的变迁,成岩矿物往往会出现微米级的环带状构造,这些环带状构造记录了成岩介质的属性和演化,反之,可通过环带状构造的阴极发光特征重建成岩环境和演化史,但前提是要搞清矿物阴极发光强度的控制元素,尤其是微量稀土元素。

一般认为成岩矿物的阴极发光特征与其所含特定元素的含量及比值有十分密切的关系,尤其是铁和锰的含量及比值。铁是碳酸盐矿物阴极发光的猝灭剂,而锰是活化剂,不同的铁、锰含量和比例控制了成岩矿物阴极发光特征和强度^[32-33]。阴极发光响应通常描述为明亮发光、昏暗发光或不发光^[34-36],CL不发光通常被定性解释为氧化环境,这是由于方解石或白云石晶格中不含还原态的Mn和Fe离子引起的,常形成于大气淡水成岩环境;明亮发光与晶格中相对较高的Mn/Fe含量比值有关,常形成于还原背景下的埋藏成岩环境。昏暗发光与晶格中较低的Mn/Fe比值有关,常形成于深埋藏成岩环境;海水成岩环境既有氧化也有还原特性,产物的发光特征多变。

实际上,地质学家早已认识到除Mn和Fe元素外(图5),还有其他一些微量稀土元素也可以作为成岩矿物阴极发光的激活剂和猝灭剂^[34-36]。前人通常用阴极发光仪增配EDS能谱仪,对不同发光区域开展元素分析,但由于EDS能谱仪的元素检测下限大于 500×10^{-6} ,除常量元素外,绝大多数微量稀土元素无法测得。通过电子探针波谱仪开展元素检测,灵敏度虽然远大于

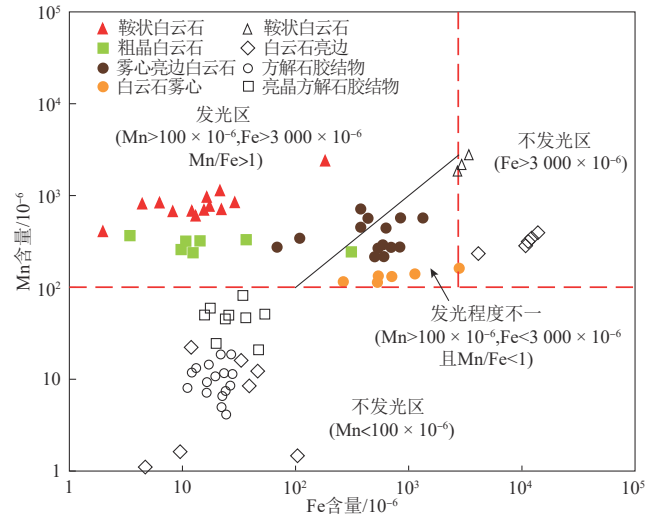


图5 四川盆地灯影组白云岩孔洞中充填的多期白云石胶结物Mn和Fe含量与阴极发光特征匹配关系

Fig. 5 Diagram showing the matching relationship of the Mn and Fe contents with CL characteristics of multistage dolomite cements filling pores in dolomites of the Dengying Formation, Sichuan Basin (图中元素符号代表该元素的含量。)

EDS能谱仪,但检测下限仍大于 100×10^{-6} ,绝大多数微量稀土元素仍然无法测得。况且两种方法均无法提供平面图像,无法建立元素含量(或比值)与阴极发光特征的匹配关系,因此,关于除铁、锰元素外的其他微量稀土元素对成岩矿物阴极发光特征和强度的控制作用,相关研究较少。

微量稀土元素激光面扫描成像技术为矿物阴极发光特征及控制因素研究提供了新的解决方案,因微量稀土元素激光面扫描成像技术能检测到的元素含量下限($< 10^{-9}$ 级)远低于电子探针($> 100 \times 10^{-6}$),可通过同视域微量稀土元素含量(或比值)图像与阴极发光特征(或强度)图像的对比研究,揭示除铁、锰元素外的其他微量稀土元素对成岩矿物阴极发光特征和强度的控制。研究揭示,除Fe和Mn元素外,Sr, Mg, B, Ba和Na元素的含量(或其比值)可能对矿物阴极发光特征同样具有控制作用。

微量稀土元素含量(或比值)对矿物阴极发光特征(或强度)及控制因素研究还处于起步阶段,但微量稀土元素激光面扫描成像技术为这项研究提供了技术手段。

2.3 提高激光U-Pb同位素测年技术成功率及精度

激光U-Pb同位素测年的成功率和精度取决于激光打点区域U-Pb含量及其比值的高低,若两者都较高,一般均可测得可靠的年龄。而碳酸盐矿物和石英

的U-Pb含量及其比值极不均一,因此,定年时对高U-Pb含量及比值区域的圈定十分重要。基于RESOLution LR-S155激光剥蚀系统、三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪(iCAP TQ)和QuadLock装置平台建立的微量稀土元素激光面扫描成像技术不但可以生成微量稀土元素含量的2D(平面图)和3D(立体图)分布图,还可生成元素间比值的2D(平面图)和3D(立体图)分布图,为高U-Pb含量及其比值待测区的圈定提供有效手段,解决激光盲打导致检测成功率和年龄精度低的问题,大幅提高了测年成功率和精度。

图6为来自塔里木盆地鹰山组三段中晶白云岩孔洞中充填的方解石胶结物(图6a)激光U-Pb同位素测年案例。由于方解石胶结物U-Pb含量及比值的极不均一,图像上部的 ^{238}U 含量($> 10 \times 10^{-6}$)明显大于中、下部($< 10 \times 10^{-6}$)(图6b),图像上部的 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 同位素含量比值(> 1.0)明显大于下部(< 1.0)(图6c)。微量稀土元素激光面扫描成像技术应用之前,由于无法圈定高U-Pb含量及其比值区,激光剥蚀(30~50个激光剥蚀点、激光束斑直径100 μm)处于盲打状态,既有上部

的高U-Pb含量和其比值区的激光剥蚀点,也有下部的低U-Pb含量和其比值区的激光剥蚀点,导致激光U-Pb同位素测年成功率和精度低,图6d显示该方解石胶结物几乎无法获得有效的激光U-Pb同位素绝对年龄。微量稀土元素激光面扫描成像技术应用之后,由于圈定了图像上部的高U-Pb含量和其比值区,30~50个激光剥蚀点有针对性地打在图像的上部,获取了图6e所示的有效的激光U-Pb同位素绝对年龄($221.8 \text{ Ma} \pm 3.4 \text{ Ma}$)。

3 结论和讨论

针对传统溶液法微量稀土元素测试存在样品需求量大,导致只能开展多个微区成岩组构混合样测试;样品化学处理流程复杂、用时长且耗酸量大;测试精度有待提高3个方面的局限性,开展微量稀土元素测试新技术开发,取得3项成果。

1) 实现溶液法碳酸盐矿物微量稀土元素测试技术的升级,化学处理流程的优化使粉末样品需求量由

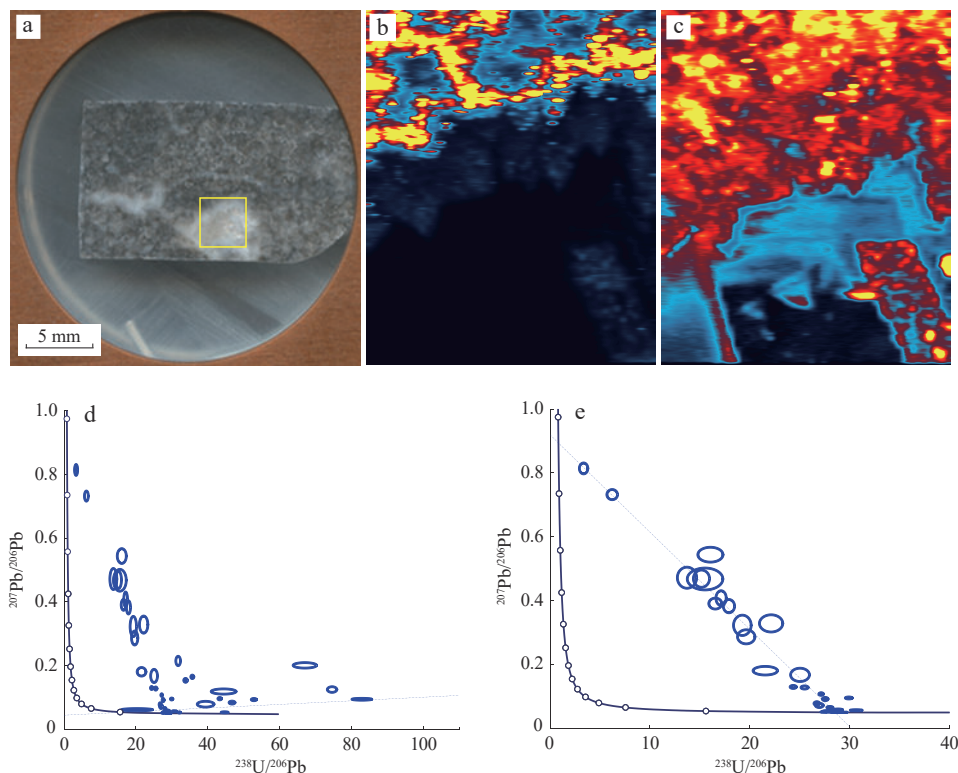


图6 微量稀土元素激光面扫描成像技术应用前、后测年成功率和精度对比

Fig. 6 Comparison of the success rates and accuracy of U-Pb isotopic dating before and after applying the new laser mapping technique for trace elements and REEs

a. 塔里木盆地鹰山组三段中晶白云岩孔洞中充填的方解石胶结物靶样(黄色方框为b图和c图的面扫描范围);b. 方解石胶结物的 ^{238}U 含量平面分布激光面扫描图像;c. 方解石胶结物的 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值平面分布激光面扫描图像;d. 微量稀土元素激光面扫描成像技术应用之前获取的激光U-Pb同位素绝对年龄,为无效年;e. 微量稀土元素激光面扫描成像技术应用之后获取的激光U-Pb同位素绝对年龄($221.8 \text{ Ma} \pm 3.4 \text{ Ma}$),年龄精度高

50 mg降低至10 mg,满足微组构取样要求,样品处理时长大幅缩短,耗酸量从10.0 mL降至3.4 mL,数据相对误差由5%~10%降至2%~5%。

2) 基于RESOLution LR-S155激光剥蚀系统、三重四极杆电感耦合等离子体质谱仪(iCAP TQ)和QuadLock装置的联用,通过改进进样系统、开发标样和数据处理软件,开发了微量稀土元素激光面扫描成像技术。该技术将检测含量下限降至 0.1×10^{-9} ,激光束斑直径 $\leq 10 \mu\text{m}$,图像空间分辨率由 $\geq 5 \mu\text{m}$ 提升到 $\leq 1 \mu\text{m}$,图像扫描和处理时间效率提高到原来的10倍。

3) 微量稀土元素激光面扫描成像新技术的开发拓展了其推广应用领域,除用于微区组构成岩环境重建及成岩流体演化示踪研究外,还可用于激光U-Pb同位素绝对年龄测定,提高测年成功率和精度,用于微量稀土元素含量及比值与矿物阴极发光特征的耦合关系研究。指出除Fe和Mn元素外,Sr,Mg,B,Ba和Na等元素的含量和比值可能对矿物阴极发光特征同样具有控制作用。

研制不同矿物(方解石、白云石和石英等)的微量稀土元素激光法测试标样、进一步提高图像空间分辨率和图像扫描处理时间、面扫描成像由2D(平面图)向3D(立体图)拓展是技术发展的趋势,为在地球科学、材料科学、环境科学等领域的应用提供技术保障。

参 考 文 献

- [1] 李双应,金福全,王道轩. 碳酸盐岩成岩作用的微量元素地球化学特征[J]. 石油实验地质, 1995, 17(1): 55-62.
LI Shuangying, JIN Fuquan, WANG Daoxuan. Geochemical characteristics of carbonate rock diagenesis [J]. Petroleum Geology & Experiment, 1995, 17(1): 55-62.
- [2] TRIBOVILLARD N, ALGEO T J, LYONS T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update [J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [3] PARSAPoor A, KHALILI M, MACKIZADEH M A. The behaviour of trace and rare earth elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (Central Iran) [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 34(2): 123-134.
- [4] SHOLKOVITZ E, SHEN G T. The incorporation of rare earth elements in modern coral [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(13): 2749-2756.
- [5] LAWRENCE M G, GREIG A, COLLERSON K D, et al. Rare earth element and Yttrium variability in South east Queensland waterways [J]. Aquatic Geochemistry, 2006, 12(1): 39-72.
- [6] MICHARD A, ALBARÈDE F. The REE content of some hydrothermal fluids [J]. Chemical Geology, 1986, 55 (1/2): 51-60.
- [7] SHIELDS G A, WEBB G E. Has the REE composition of seawater changed over geological time? [J]. Chemical Geology, 2004, 204 (1/2): 103-107.
- [8] TOSTEVIN R, SHIELDS G A, TARBUCK G M, et al. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings [J]. Chemical Geology, 2016, 438: 146-162.
- [9] GRAY A L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry [J]. Analyst, 1985, 110(5): 551-556.
- [10] COOK N, CIOBANU C L, GEORGE L, et al. Trace element analysis of minerals in magmatic-hydrothermal ores by laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: Approaches and opportunities [J]. Minerals, 2016, 6(4): 111.
- [11] GAO J F, JACKSON S E, DUBÉ B, et al. Genesis of the Canadian Malartic, Côté Gold, and Musselwhite gold deposits: Insights from LA-ICP-MS element mapping of pyrite [M]//DUBÉ B, MERCIER-LANGEVIN P. Targeted Geoscience Initiative 4: Contributions to the Understanding of Precambrian Lode Gold Deposits and Implications for Exploration. Ottawa: Natural Resources Canada, 2015: 157-175.
- [12] LARGE R R, DANYUSHEVSKY L, HOLLIT C, et al. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits [J]. Economic Geology, 2009, 104 (5): 635-668.
- [13] SABINE BECKER J. Imaging of metals in biological tissue by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): State of the art and future developments [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2013, 48(2): 255-268.
- [14] PENG Sheng, HU Qinhong, EWING R P, et al. Quantitative 3-D elemental mapping by LA-ICP-MS of a basaltic clast from the Hanford 300 area, Washington, USA [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4): 2025-2032.
- [15] PATON C, HELLSTROM J, PAUL B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(12): 2508-2518.
- [16] PAUL B, PATON C, NORRIS A, et al. CellSpace: A module for creating spatially registered laser ablation images within the Iolite freeware environment [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(4): 700-706.
- [17] JACKSON B, HARPER S, SMITH L, et al. Elemental mapping and quantitative analysis of Cu, Zn, and Fe in rat brain sections by laser ablation ICP-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 384(4): 951-957.
- [18] RITTNER M, MÜLLER W. 2D mapping of LA-ICPMS trace element distributions using R [J]. Computers & Geosciences, 2012, 42: 152-161.
- [19] 杨翰轩,胡安平,郑剑锋,等. 面扫描和定年技术在古老碳酸盐岩储集层研究中的应用——以塔里木盆地西北部震旦系奇格布拉克组为例 [J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(5): 935-946.

- YANG Hanxuan, HU Anping, ZHENG Jianfeng, et al. Application of mapping and dating techniques in the study of ancient carbonate reservoirs: A case study of Sinian Qigebrak Formation in northwestern Tarim Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(5): 935–946.
- [20] TUCKER M E. Precambrian dolomites: Petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites[J]. *Geology*, 1982, 10(1): 7–12.
- [21] HOOD A V S, WALLACE M W. Synsedimentary diagenesis in a Cryogenian reef complex: Ubiquitous marine dolomite precipitation [J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 255/256: 56–71.
- [22] CANFIELD D E, POULTON S W, KNOLL A H, et al. Ferruginous conditions dominated later Neoproterozoic deep-water chemistry[J]. *Science*, 2008, 321(5891): 949–952.
- [23] HOOD A V S, WALLACE M W. Extreme ocean anoxia during the Late Cryogenian recorded in reefal carbonates of Southern Australia [J]. *Precambrian Research*, 2015, 261: 96–111.
- [24] BURNS S J, HAUDENSCHILD U, MATTER A. The Strontium isotopic composition of carbonates from the Late Precambrian (~ 560–540 Ma) Huqf Group of Oman [J]. *Chemical Geology*, 1994, 111(1/4): 269–282.
- [25] 刘丽红, 黄思静, 王春连, 等. 碳酸盐岩中方解石胶结物的阴极发光环带与微量元素构成的关系——以塔河油田奥陶系碳酸盐岩为例[J]. *海相油气地质*, 2010, 15(1): 55–60.
- LIU Lihong, HUANG Sijing, WANG Chunlian, et al. Cathodoluminescence zonal texture of calcite cement in carbonate rock and its relationship with trace element composition: A case of Ordovician carbonate rock of Tahe Oilfield, Tarim Basin [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2010, 15(1): 55–60.
- [26] MACHEL H G. Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis [M]//PAGEL M, BARBIN V, BLANC P, et al. *Cathodoluminescence in Geosciences*. Berlin: Springer, 2000: 271–301.
- [27] SHI Zejin, WANG Yong, TIAN Yaming, et al. Cementation and diagenetic fluid of algal dolomites in the Sinian Dengying Formation in southeastern Sichuan Basin[J]. *Science China Earth Sciences*, 2013, 56(2): 192–202.
- [28] MOORE C H. Upper Jurassic subsurface cements: A case history [M]//SCHNEIDERMAN N, Harris P M. *Carbonate Cements: Based on a Symposium Sponsored by the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*. Broken Arrow: SEPM Society for Sedimentary Geology, 1985: 291–308.
- [29] MORFORD J L, EMERSON S. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(11/12): 1735–1750.
- [30] ALGEO T J, MAYNARD J B. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems[J]. *Chemical Geology*, 2004, 206(3/4): 289–318.
- [31] 张军涛, 武重阳, 杨佳奇, 等. 富硅质碳酸盐岩储层地球化学特征及成因——以四川盆地泰来地区茅口组为例[J]. *断块油气田*, 2023, 30(5): 790–798, 807.
- ZHANG Juntao, WU Chongyang, YANG Jiaqi, et al. Geochemical characteristics and origin of silicon-rich carbonate reservoirs: A case study of Maokou Formation in Tailai area, Sichuan Basin[J]. *Fault-Block Oil and Gas Field*, 2023, 30(5): 790–798, 807.
- [32] 陈丽华, 郭舜玲, 王衍琦, 等. 中国油气储层研究图集(卷五): 自生矿物 显微荧光 阴极发光[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994.
- CHEN Lihua, GUO Shunling, WANG Yanqi, et al. *China petroleum reservoir study atlas (volume 5): Authigenic mineral microscope fluorescence cathodoluminescence* [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1994.
- [33] 韩月卿, 张军涛, 何治亮, 等. 川西中二叠统栖霞组白云岩特征与成因[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(1): 75–88.
- HAN Yueqing, ZHANG Juntao, HE Zhiliang, et al. Characteristics and genesis of the Middle Permian Qixia Formation dolostone in western Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(1): 75–88.
- [34] 宋志敏. 阴极发光地质学基础[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993.
- SONG Zhimin. *Fundamentals of cathodoluminescence geology* [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1993.
- [35] 杜玉山, 蒋龙, 倪良田, 等. 东营凹陷沙河街组页岩中纹层状亮晶方解石成因与储集意义[J]. *油气地质与采收率*, 2024, 31(3): 1–15.
- DU Yushan, JIANG Long, NI Liangtian, et al. Genesis and reservoir significance of lamellar sparry calcites of Shahejie Formation shale in Dongying Sag [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2024, 31(3): 1–15.
- [36] MACHEL H G. Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation [J]. *Geoscience Canada*, 1985, 12(4): 139–147.

(编辑 刘格云)