

川东—渝北地区黄龙组白云岩储层 稀土元素地球化学特征

胡忠贵¹⁾, 郑荣才¹⁾, 胡九珍¹⁾, 文华国¹⁾, 李瑜²⁾, 文其兵²⁾, 徐发波²⁾

1) 成都理工大学“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室, 成都, 610059;

2) 中国石油西南油气田分公司重庆气矿, 重庆, 400021

内容提要: 石炭系黄龙组白云岩储层是川东—渝北地区天然气藏最重要的储集岩类型之一, 依据岩石学特征和沉积相及地球化学特征, 可将川东—渝北地区石炭系广泛发育的白云岩划分为准同生白云岩、成岩埋藏白云岩、古表生期淡水白云石和深埋藏热液异形白云石 4 种成因类型, 其中具备储集意义的仅为成岩期交代成因的埋藏白云岩和古表生期形成的岩溶岩, 岩性主要为颗粒和晶粒白云岩及白云质岩溶角砾岩。白云岩稀土元素地球化学分析结果为: ①弱溶蚀、强溶蚀准同生和成岩埋藏白云岩具有相似的 ΣREE 值、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比、REE 配分模式和 δCe 、 δEu 负异常, 但弱溶蚀白云岩各参数值相对较低; ②淡水白云石具有很低的 ΣREE 值、弱 Ce 负异常和中等—较强的 Eu 负异常; ③热液异形白云石 ΣREE 、REE 配分模式和 δCe 特征与淡水白云石相似, 而 δEu 最高。上述特征进一步表明各成因类型白云岩的稀土元素各项参数和配分模式差异明显, 与较晚期次流体的物理化学性质密切相关, 特点为: 准同生期和早—中成岩期埋藏白云岩受表生期岩溶作用影响较大, 而深埋藏期热液异形白云石明显叠加有深部热液流体的影响。

关键词: 川东—渝北地区; 石炭系黄龙组; 白云岩; 稀土元素; 岩溶作用

碳酸盐岩的稀土元素地球化学特征是碳酸盐岩成因分析的重要证据之一, 把稀土元素分析成果应用到碳酸盐岩石学和储层地质学的研究, 特别是白云岩成因研究, 国内外均处于起步阶段, 相关文献很少 (Dorobek et al., 1988; Qing et al., 1994; 雷国良等, 1994; 郑荣才等, 1997a, 1997b; 强子同, 2007; 刘建清等, 2008)。本文通过岩石学特征, 沉积相和地球化学特征, 结合地质背景资料, 将川东—渝北地区上石炭统黄龙组白云岩划分为准同生期白云岩、早—中成岩期埋藏白云岩、表生期淡水白云石和深埋藏期热液异形白云石 4 种成因类型, 其中白云岩储层成因主要与早—中成岩期的埋藏白云岩化作用有关, 而发生于晚石炭世晚期 (云南运动) 的古表生期岩溶作用和早二叠世开始的再埋藏作用与深部热液溶蚀作用, 对改善白云岩储层的物性有重要贡献。在详细的白云岩成因类型划分基础上, 就黄龙组储层白云岩化过程的流体性质和古水文条件的稀土元素地球化学特征展开重点讨论, 对预测和评价此类储层提供有关的地质-地球化学信息。

1 地质概况

川东—渝北地区地理位置上跨越了川东地区邻水县与华蓥山市的部分地区和重庆市的渝北区、北碚区, 面积约 3900 km², 发育有邻北、板东、板桥、座洞崖、铜锣峡、相国寺、相东和环山等十数个构造和天然气田 (图 1)。

研究区晚石炭世晚期 (达拉—马平期) 由于受海西期云南运动构造隆升和强烈侵蚀作用影响 (郑荣才等, 1996), 只残存不完整的上石炭统黄龙组不整合超覆于中志留统韩家店组暗色泥页岩之上, 其顶被下二叠统梁山组不整合超覆。通过岩芯观察和薄片及古生物分析资料, 把黄龙组由下而上划分为 3 个岩性段 (郑荣才等, 1995) (图 2): 一段 (C_2hl^1), 为去膏化或去云化次生灰岩与泥晶—微晶白云岩互层组合, 属萨布哈沉积, 夹有次生灰质岩溶角砾岩; 二段 (C_2hl^2), 为颗粒白云岩、粉晶—细晶白云岩和微晶白云岩互层组合, 属半局限—局限海湾陆棚夹粒屑滩沉积, 频繁地夹有白云质岩溶角砾岩 (郑荣才

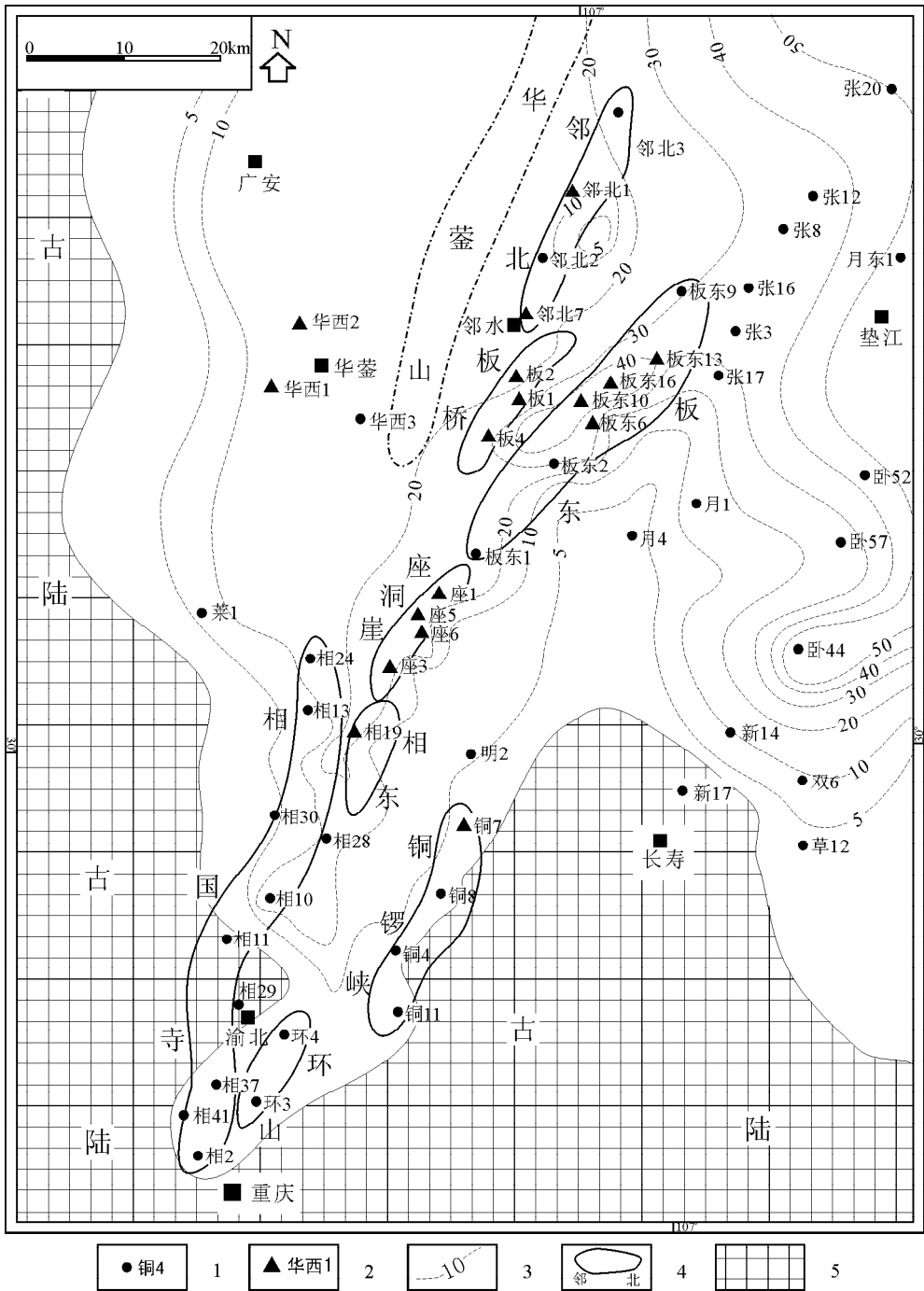


图 1 川东—渝北地区含气构造和采样点位置

Fig. 1 Overview of eastern Sichuan—northern Chongqing area and isopach map of dolostone

1—井位;2—取样位置;3—白云岩等厚线(m);4—含气构造;5—古陆

1—Well location;2—sampling location;3—dolomite isopach(m);4—gas trap;5—ancient land

等,1995,2003),该段为研究区和整个四川盆地东部黄龙组储层最重要的发育层位;三段(C_2hl^3),为亮晶粒屑灰岩、微亮晶粒屑灰岩与粒屑微晶灰岩和泥晶—微晶灰岩互层组合,属开阔海湾潮下静水泥和粒屑滩沉积,也频繁地夹有灰质岩溶角砾岩(郑荣才等,1995,2003)。

2 样品采集、分类和特征

2.1 样品采集和分析

黄龙组白云岩主要分布于二段,白云岩化作用是黄龙组碳酸盐岩成岩过程中最为普遍和重要的成岩作用,也是形成储层的关键。为了解川东—渝北

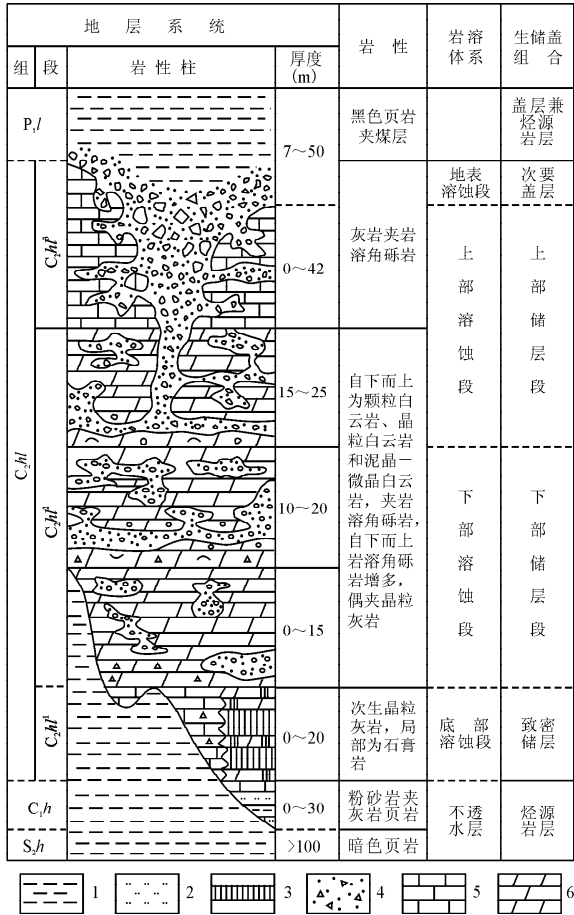


图 2 川东—渝北地区黄龙组岩性与古岩溶体系综合柱状图

Fig. 2 Comprehensive column of lithology and paleokarst system of Huanglong Formation in eastern Sichuan—northern Chongqing area

1—页岩;2—粉砂岩;3—石膏岩;4—岩溶角砾岩;
5—灰岩;6—白云岩
1—Shale;2—siltstone;3—gyprock;4—karst breccia;
5—limestone;6—dolomite

地区黄龙组白云岩化流体特征,在参照以往研究成果(郑荣才等,1997)的基础上,本文开展了白云岩稀土元素地球化学特征分析。本次采集的 43 件配套样品基本上覆盖了区内的含气构造(图 1),其中海相灰岩 2 件,准同生白云岩 8 件,成岩埋藏白云岩 19 件,次生灰岩 2 件,淡水方解石 5 件,淡水白云石 4 件和热液异形白云石 3 件。样品都取自新鲜的钻井岩芯,用微钻取样,其中各类白云岩和灰岩样品为全岩样品,充填溶蚀孔、洞或裂缝的白云石为单矿物样品。所有样品在取样时避开了构造破碎带,均配有铸体薄片和进行了镜下鉴定,以保证按成因分类的样品可靠性。样品在玛瑙研钵中研磨,过 200 目筛,用透明绘图纸包装备用。样品测试由成都理工

大学应用核技术所做处理并送中国工程物理研究院池式反应堆照射,以仪器中子活化分析法(INAA)检测出 La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 等 8 种稀土元素和其他元素。具体操作方法和技术指标为:中子注量率约为 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,照射时间约 10 h 左右,样品冷却 2~3 d 后,进行第一次测量,测量时间为 2000 s 左右,第一次测量的元素有 K、Na、W、As、Au、U、La、Sm 等;冷却 7~10 d 后,进行第二次测量,测量时间为 4000 s 左右,测量的元素有 Fe、Ca、Sc、Co、Ni、Zn、Rb、Sr、Cs、Ba、Zr、Hf、Ta、Th、Ag、Sb、Ce、Nd、Eu、Tb、Yb、Lu 等;测量仪器采用美国 CANBER 公司生产的 Ge(Li)半导体探测器和 4096 道分析器;测量标准为国标 GSS-5、GSR-6、GSD-12 及 DZΣ-1;测量误差一般可以控制在 5% 以下,精度能满足研究要求。

2.2 样品类型及特征

以岩石学特征为样品分类基础,43 件样品中与白云岩(或白云石)有关的样品划分为准同生白云岩、成岩埋藏白云岩、古岩溶期充填溶蚀孔、洞、缝的淡水白云石,以及深埋藏热液异形白云石 4 种白云岩成因类型(胡忠贵等,2008),而少量海相泥晶—微晶灰岩、粉晶—细晶次生灰岩和淡水方解石样品作为各类型白云岩或白云石成因分析的参照物。

2.2.1 准同生白云岩

准同生白云岩主要为泥晶—微晶白云岩,主要发育于黄龙早期,为川东—渝北地区黄龙组常见的白云岩类型。黄龙早期,处于古陆边缘带的研究区(图 1)整体处于蒸发作用强烈的萨布哈环境,海水的补给作用和蒸发作用的反复交替为准同生白云岩的形成提供了条件。泥晶—微晶白云石晶体大小为 0.003~0.004 mm,呈他形粒状结构,往往含有较多杂质和有机质,或发育有藻纹层和残余藻屑纹层结构,偶见有含石膏或石膏假晶结构。此类白云岩非常致密,孔隙不发育。由于晚石炭世晚期整个上扬子地区受云南运动构造隆升和强烈的大气水侵蚀和岩溶作用影响,黄龙组碳酸盐岩地层极大部分转化为岩溶岩系,按准同生白云岩于古岩溶期被大气水岩溶改造的强度,可划分为弱溶蚀准同生白云岩和强溶蚀准同生白云岩两种岩溶岩亚类型。受岩溶改造的准同生白云岩不仅普遍发育有针状溶孔和少量膏模孔,而且溶缝也常见,溶缝中充填有不溶残渣或外来砂泥物质,或被淡水方解石、白云石和沥青充填。其中弱溶蚀准同生白云岩的孔隙度 1%~2%,少量可达 5%,渗透率小于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。而强溶

蚀准同生白云岩的孔隙度为 2%~5%,渗透率为 $0.1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。由此可见,大气水岩溶作用对准同生白云岩储集物性有明显改善,但总体为低孔、低渗型储层。

2.2.2 成岩埋藏白云岩

主要指广泛发育于研究区的、早—中成岩期埋藏交代作用形成的白云岩,此类型白云岩也是研究区黄龙组最重要的储层基质岩类型。岩性主要为颗粒粉晶—细晶白云岩和粉晶—细晶白云岩,常见的颗粒组分主要为以有孔虫、筳、海百合及腕足为主的生物碎屑、次为砂砾屑、球粒和藻团粒、藻团块等,偶尔见有珊瑚和苔藓虫碎片。白云石晶体大小为 0.05~0.15 mm,较均匀,形态以半自形—自形晶为主。通常残余有较多原岩的微晶或杂质组分,显微镜下呈较脏的棕褐色。白云石重结晶明显,并以普遍具“雾心亮边”结构为其埋藏交代成因标志。大多数颗粒白云岩和粉晶—细晶白云岩的晶间孔较发育,形态呈三角形或多边形,部分晶间孔中充填有淡水方解石。按古表生期大气水岩溶改造作用强度,也可划分为弱溶蚀埋藏白云岩和强溶蚀埋藏白云岩两种岩溶亚类型。弱溶蚀的成岩埋藏白云岩孔隙度 2%~5%,少量可达 8%以上,渗透率 $0.1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。经强溶蚀改造的成岩埋藏白云岩粒间或晶间溶孔、溶洞非常发育,孔、洞往往充填有不溶残渣或外来砂泥物质,或被淡水方解石、白云石和沥青充填。孔隙度在 6%~16%之间,高者可达 18%以上,渗透率 $10 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,有较好的储集物性,显示大气水岩溶作用对改善成岩埋藏白云岩的储集性和形成高效储层有重要的贡献。

2.2.3 古岩溶期淡水白云石

该类岩石指充填孔、洞、缝的白云石,主要形成于晚石炭世末期的古岩溶作用过程中,在黄龙组岩溶角砾岩中很常见。显微镜下此类白云石多以干净、明亮和自形晶的形态出现,如充填晶间溶孔的中晶—粗晶,偶为巨晶白云石,晶形好而明亮,其生长的溶蚀边界清楚。此类白云石属下渗的大气水沉淀物,常与淡水方解石共生,属淡水成因的白云石,为大气水渗流带常见的溶蚀孔洞充填物,或为白云质岩溶角砾岩的胶结物。

2.2.4 热液异形白云石

该类岩石指沿古岩溶孔洞和溶缝充填的中晶—粗晶、巨晶异形白云石,以晶体粗大、晶面呈马鞍状和具有波状消光现象为显著特征,在黄龙组白云岩储层中常见。异形白云石晶体较明亮,自形程度较

好,晶面呈弧形,有时与黄铁矿共生(曾经还见有共生的方铅矿),往往含有较高 Fe^{2+} 离子而为富铁白云石,为深埋藏环境热液沉淀的产物。

上述各类白云岩样品微量元素分布特征如图 3 所示,与正常海相泥晶—微晶灰岩具有最高的微量元素含量相比,各类白云岩微量元素均有随着成岩作用的进行而迁移贫化和各元素具有不同分馏效应(尤以 Na、Co、Rb、Th 等元素分馏明显)的特征。不同白云岩类型微量元素分布特征各异,热液异形白云石和淡水白云石分别具有最低和中等的微量元素分布值,准同生白云岩和成岩埋藏白云岩均具有随着岩溶作用的加强而微量元素含量增大的趋势。此微量元素分布特征可作为稀土元素地球化学特征的辅助标志来反映白云岩化流体在成岩作用过程中性质的变化。

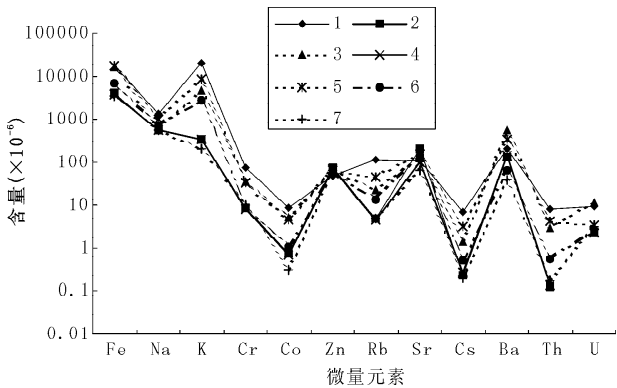


图 3 各类碳酸盐岩微量元素含量分布图

Fig. 3 Distributing graph of trace elements of different carbonate rocks

1—泥晶—微晶白云岩;2—弱溶蚀准同生白云岩;3—强溶蚀准同生白云岩;4—弱溶蚀埋藏白云岩;5—强溶蚀埋藏白云岩;6—表生期淡水白云石;7—热液异形白云石

1—Dolomiticrite; 2—slightly corroded penecontemporaneous dolostone; 3—strong corroded penecontemporaneous dolostone; 4—slightly corroded burial dolostone; 5—strong corroded burial dolostone; 6—fresh water dolomite of epidiagenesis; 7—hydrothermal dolomite

3 黄龙组各类成因白云岩的稀土元素地球化学特征

3.1 稀土元素在白云岩成因分析中的应用原理

Banner 等在 1988 年研究美国中部大陆密西西比纪 Burlington-Keokuk 组海相白云岩稀土元素地球化学特征后(Banner et al., 1988),认为具有相似沉积历史,但经历不同成岩历史的白云岩可以具有相似的 REE 配分模式,因此沉积岩 REE 的分布和

配分模式可提供物质来源的信息。又由于 REE 属于过渡类元素,但具有很强金属性,以 Ce 和 Eu 的变价和形成易溶离子与 REE 相分离现象最为突出(亨德森,1989),如在氧化环境中,Ce³⁺将不断氧化成相对易溶的 Ce⁴⁺被迁移而贫化,出现 Ce 负异常($\delta\text{Ce}<1$),在低温碱性环境中,Eu³⁺将被还原为相对易溶的 Eu²⁺被迁移而贫化,出现 Eu 负异常($\delta\text{Eu}<1$),但在高温环境中易被氧化为难溶的 Eu⁴⁺发生相对富集而出现 Eu 正异常($\delta\text{Eu}>1$)。

3.2 白云岩稀土元素地球化学特征

3.2.1 稀土元素总量

以样品成因分类为基础的稀土元素分析结果由表 1 所示,同类样品的 ΣREE 值较为接近,证明按成因分类的样品分析结果是可靠的。各类样品的 ΣREE 分布特征如下。

- (1) 各类样品 ΣREE 平均值的变化范围较大,为 $4.72\times10^{-6}\sim70.89\times10^{-6}$,总平均值为 21.11×10^{-6} (表 1),其中以海相泥晶—微晶灰岩(70.89×10^{-6})为最高,而各类白云岩、白云石及参照物样品都低于或远低于海相泥晶—微晶灰岩。
- (2) 弱溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩都具有很低但很相似的 ΣREE 值(表 1)。
- (3) 强溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩也

都具有较高但很相似的 ΣREE 值(表 1)。

(4) 表生期淡水白云石具有较低的 ΣREE 值,但略高于同期的淡水方解石和粉晶—细晶次生灰岩(表 1),后二者的 ΣREE 值略高于弱溶蚀的准同生白云岩和成岩埋藏白云岩。

(5) 热液沉淀的异形白云石也具有很低的 ΣREE 值(表 1)。

3.2.2 REE 配分模式

对各类型样品的 REE 采用球粒陨石(Boynton,1984)标准化后建立的 REE 配分模式图(图 4 和图 5),同类样品的配分模式基本一致,进一步证明按成因分类的样品分析结果是可靠的。各成因类型的 REE 配分模式有如下特点:

- (1) 所有样品 REE 配分模式总体呈略右倾型(图 5), $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值变化范围为 12.41~43.21(表 1),为 LREE 略富集型。
- (2) 泥晶—微晶灰岩具有正常海相灰岩轻稀土富集、重稀土亏损的右倾型 REE 配分模式(图 4a)和很高的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值(表 1)。
- (3) 弱溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩具有相似的轻稀土略富集、重稀土弱亏损的右倾型 REE 配分模式(图 4b),二者的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值都较低但非常接近(表 1)。

表 1 各类碳酸盐岩和胶结物样品稀土元素特征

Table 1 Distribution of REE of different carbonate rocks and carbonate cements															
碳酸盐岩 成因分类		样品数	REE 平均值($\times 10^{-6}$)							REE 标准偏差	Σ REE ($\times 10^{-6}$)	Σ LREE/ Σ HREE	δ Ce	δ Eu	
			La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb						Lu
海相泥晶—微晶灰岩		2	18.81	32.65	14.09	3.05	0.42	0.54	1.18	0.17	11.56	70.89	36.52	0.96	0.42
准同生	弱溶蚀	4	1.108	1.928	1.33	0.51	0.138	0.118	0.15	0.02	0.77	5.30	17.41	0.82	0.76
白云岩	强溶蚀	4	9.01	13.61	7.193	1.913	0.498	0.413	0.7	0.085	6.21	33.42	26.90	0.82	0.64
成岩埋藏	弱溶蚀	14	0.945	1.634	1.246	0.423	0.119	0.097	0.225	0.03	0.64	4.72	12.41	0.78	0.77
白云岩	强溶蚀	5	11.012	21.494	10.45	2	0.42	0.404	0.964	0.124	8.94	46.86	30.41	0.98	0.62
粉晶—细晶次生灰岩		2	1.81	2.715	1.725	0.57	0.11	0.12	0.19	0.025	0.99	7.27	20.69	0.77	0.55
表生期淡水方解石		5	1.242	2.706	1.38	0.277	0.056	0.04	0.08	0.011	1.24	5.82	43.21	0.98	0.68
表生期淡水白云石		4	2.18	4.52	2.69	0.675	0.11	0.134	0.135	0.017	1.61	10.46	35.58	0.97	0.48
热液异形白云石		3	1.061	2.279	1.323	0.309	0.09	0.05	0.12	0.015	0.79	5.247	27.36	0.97	0.87
球粒陨石 (Boynton, 1984)			0.31	0.808	0.6	0.195	0.0735	0.0474	0.209	0.0322	—	—	—	—	—

注: $\delta\text{Ce}=2(\text{Ce}_{\text{样品}}/\text{Ce}_{\text{球粒陨石}})/(\text{La}_{\text{样品}}/\text{La}_{\text{球粒陨石}}+\text{Nd}_{\text{样品}}/\text{Nd}_{\text{球粒陨石}})$; $\delta\text{Eu}=2(\text{Eu}_{\text{样品}}/\text{Eu}_{\text{球粒陨石}})/(\text{Sm}_{\text{样品}}/\text{Sm}_{\text{球粒陨石}}+\text{Tb}_{\text{样品}}/\text{Tb}_{\text{球粒陨石}})$ 。

- (4) 强溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩也具有相似的轻、重稀土富集与亏损近平衡的平坦型 REE 配分模式(图 4c),二者的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值都较高和非常接近(表 1)。
- (5) 表生期淡水白云石和淡水方解石具有与正常海相灰岩相似的轻稀土富集、重稀土亏损的右倾型 REE 配分模式(图 4a),三者的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值都很高和较接近(表 1)。

- (6) 粉晶—细晶次生灰岩具有与弱溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩相似的轻稀土略富集、重稀土弱亏损的右倾型 REE 配分模式(图 4d),其中等的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值略高于后二者(表 1)。
- (7) 热液沉淀的异形白云石具有不同于上述各类型样品的 REE 配分模式,但具有与粉晶—细晶次生灰岩相似的轻稀土略富集、重稀土弱亏损的右倾型 REE 配分模式(图 4d),二者的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$

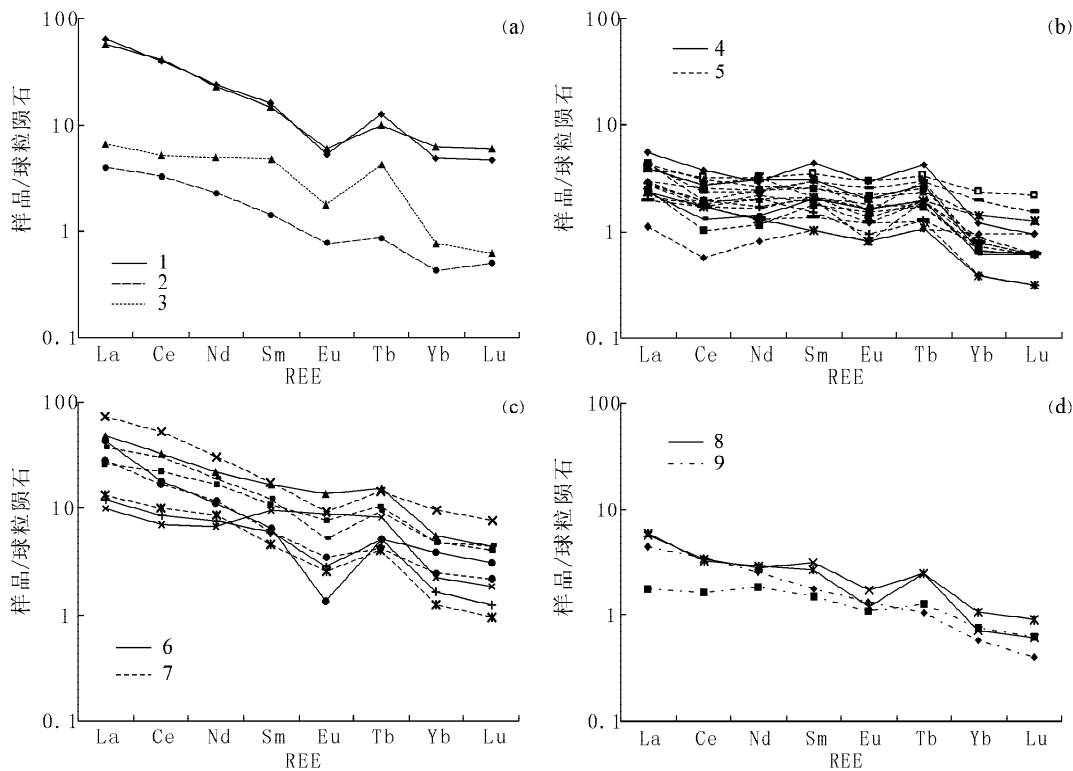


图 4 各类碳酸盐岩和胶结物样品稀土元素配分模式图

Fig. 4 Chondrite normalized REE distribution patterns of different carbonate rocks and carbonate cements

1—泥晶—微晶白云岩;2—表生期淡水方解石(均值);3—表生期淡水白云石(均值);4—弱溶蚀准同生白云岩;5—弱溶蚀埋藏白云岩;
6—强溶蚀准同生白云岩;7—强溶蚀埋藏白云岩;8—热液异形白云石;9—次生石灰岩
1—Dolomicrite;2—fresh water calcite of epidiagenesis(average);3—fresh water dolomite of epidiagenesis(average);
4—slightly corroded penecontemporaneous dolostone;5—slightly corroded burial dolostone;6—strong corroded penecontemporaneous dolostone;7—strong corroded burial dolostone;8—hydrothermal dolomite;9—secondary limestone

比值中等和较为接近(表 1)。

3.2.3 δCe 和 δEu

(1) 各类样品都具有不同程度 Ce 和 Eu 负异常(表 1,图 5),其中 δCe 变化范围为 0.77~0.97,平均 0.89,Ce 总体上亏损不明显。Eu 负异常变化范围为 0.42~0.87,平均值为 0.64,Eu 总体上处于弱—中等亏损状态。排除热液异形白云石样品,其余样品的 Ce 和 Eu 负异常特征都可解释为开放性的弱氧化—弱还原低温流体的环境标志。

(2) 在各类岩溶岩中 Ce 负异常,具有以粉晶—细晶次生石灰岩的 Ce 负异常最强(0.77),两类弱溶蚀至强溶蚀的白云岩 Ce 负异常(0.78~0.98)变化最大,而淡水白云石和方解石胶结物的 Ce 负异常最弱且基本一致(0.97~0.98)的特点,反映大气水溶蚀过程中,不同溶蚀带具有不同氧化—还原电位的流体环境特征。

(3) 各类岩溶岩的 Eu 负异常变化具有较明显的规律性,特点为弱溶蚀的两类白云岩 Eu 负异常强

度弱于强溶蚀的两类白云岩,两类溶蚀白云岩的 Eu 负异常强度弱于淡水白云石和方解石两类胶结物,而两类胶结物的 Eu 负异常强度又弱于大气水溶蚀和交代作用最为强烈的粉晶—细晶次生石灰岩(表 1),从总体上看,具有伴随大气水溶蚀强度加大, δEu 负异常强度随之加大的变化特点,表明大气水流的低温溶蚀作用对 Eu 有明显的迁移贫化效应。

(4) 表生期淡水白云石和方解石两类胶结物具有相似的弱 Ce 负异常和中等以上的 Eu 负异常,分别表明此两类胶结物是性质相似的弱还原的低温流体沉淀物。

(5) 深埋藏期的异形白云石具有最弱的 δCe 和 δEu 负异常,与深部还原性的热液流体中 Eu 相对富集的性质相一致(Olivarez et al.,1991)。

4 稀土元素地球化学信息在白云岩成因分析中的应用

由于国内外应用稀土元素地球化学特征分析白

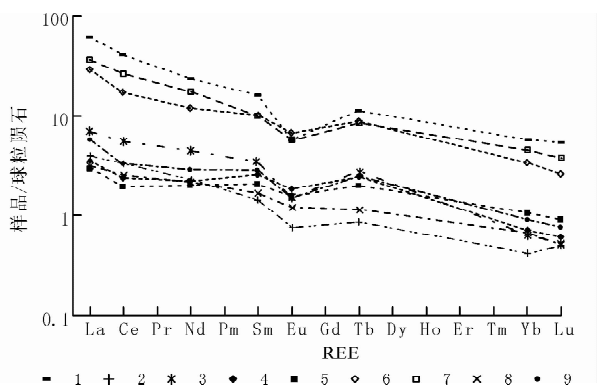


图 5 各类碳酸盐岩和胶结物稀土元素配分模式
Fig. 5 Chondrite normalized REE distribution patterns of different carbonate rocks and carbonate cements
1—泥晶—微晶白云岩;2—表生期淡水方解石(均值);3—表生期淡水白云石(均值);4—弱溶蚀准同生白云岩;5—弱溶蚀埋藏白云岩;6—强溶蚀准同生白云岩;7—强溶蚀埋藏白云岩;8—热液异形白云石;9—次生灰岩
1—Dolomicrite; 2—fresh water calcite of epidiagenesis (average); 3—fresh water dolomite of epidiagenesis (average); 4—slightly corroded penecontemporaneous dolostone; 5—slightly corroded burial dolostone; 6—strong corroded penecontemporaneous dolostone; 7—strong corroded burial dolostone; 8—hydrothermal dolomite; 9—secondary limestone

云岩成因较少,可供借鉴的研究实例非常有限,因此,本文利用各项稀土元素地球化学信息并结合微量元素的分布特征探讨川东—渝北地区黄龙组白云岩成因特征尚属尝试。研究表明,该地区黄龙组白云岩经历了准同生期萨布哈白云岩化阶段、成岩期埋藏白云岩化阶段、古岩溶期大气水溶蚀和再埋藏期热液溶蚀叠加改造 4 个阶段,稀土元素地球化学特征既有类同性,更有差异性,对探索各个阶段白云岩化的成因机理的解释予以重要的地球化学依据和信息。

(1)泥晶—微晶灰岩的 ΣREE 在正常海相灰岩(一般 $\leq 100 \times 10^{-6}$)的组成范围内(强子同,2007),具有指示原始沉积物的各项 REE 地球化学特征的意义,为其他样品的成因分析提供参照对比依据。

(2)与泥晶—微晶灰岩对比,所有其他样品的 ΣREE 均低于或远低于泥晶—微晶灰岩,表明成岩过程中、特别是准同生和成岩埋藏白云岩化过程中 REE 具有强烈的迁移贫化过程。已有研究成果表明,白云岩化过程同时也是孔隙水流体压释过程,如果该流体来源于具高 Mg/Ca 比值的卤水碱性环境,则有利于白云岩化过程中的 REE 活化和迁移(陈德潜等,1990),从而降低地层中的 ΣREE 浓度,因此海

相沉积物(或宿主灰岩)的白云岩化过程也是 REE 的迁移贫化过程。

(3)弱溶蚀的准同生白云岩和成岩埋藏白云岩的 ΣREE 虽然远低于代表正常海相沉积的泥晶—微晶灰岩,但具有类似海相灰岩的 REE 配分模式和 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值;又据此两类白云岩具有很低的、但又很相似的 ΣREE 值、REE 配分模式、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值和 δCe 、 δEu 负异常,可从中得到如下几点认识:①两类白云岩都是正常海相沉积物(或宿主灰岩)白云岩化作用的产物;②白云岩化流体具有相同的性质,依据准同生白云岩是萨布哈环境高 Mg/Ca 比值的卤水交代作用产物的已知结果(胡忠贵等,2008),可推断成岩埋藏白云岩是封存在地层中的同类卤水交代海相沉积物(或宿主灰岩)的结果,此认识已被此两类白云岩具有相似的 Fe、Mn、Sr 微量元素和 Sr 同位素地球化学特征所证实(郑荣才等,1997a,1997b;胡忠贵等,2008);③准同生期和成岩埋藏期的白云岩化过程,都具有 REE 迁移贫化和 LREE 迁移率强于 HREE 的趋势,其成因可从近地表的,或相对较浅埋藏成岩环境的温压条件下(低于 75°C , 20 MPa),文石和方解石溶解速率远超过白云石(杨俊杰等,1995;黄尚瑜等,1997),但随埋深及温压升高(高于 75°C , 20 MPa)两者的溶解速率差值逐渐变小,最终白云石溶解速率逐渐超过方解石的模拟实验结果得到证实,据此认为在埋藏环境中压释的地层孔隙水流体具有强烈的选择性溶解特点,对成岩埋藏白云岩化更为有利(黄尚瑜等,1997)。由此可确定准同生期和成岩埋藏期、特别是成岩埋藏期的白云岩化过程中具有更为强烈的溶蚀交代作用和 LREE 迁出率强于 HREE 的贫化过程,从而形成白云岩 ΣREE 远低于正常海相灰岩的特征和近于平坦型的 REE 配分模式。

(4)强溶蚀的准同生和成岩埋藏白云岩同样具相似的 ΣREE 、REE 配分模式、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值和 Ce 与 Eu 负异常,如与弱溶蚀的同类白云岩比较,此两类强溶蚀的白云岩以 ΣREE 、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值和 δCe 明显高于弱溶蚀的同类白云岩的,而 δEu 偏低为显著特征,表明古岩溶期此两类白云岩的溶蚀作用发生在弱氧化性的低温大气水流体中,白云岩在强溶蚀过程中伴随着 REE 的重新富集作用,其原因与溶蚀孔、洞中充填的有机质和粘土矿物对 REE 的吸附有关(Olivarez et al., 1991)。已有研究成果表明(亨德森,1989),溶液中 REE^{3+} 不能与 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等组成离子对,却可以形

成碳酸盐、硫酸盐、氯化物等络合物而被迁移,特别是在富 CO_2 的溶液中 HREE 相对 LREE 更为活泼,因此,有机质和粘土矿物从溶液中吸附的 REE 中以 LREE 相对更富集,从而致使强溶蚀白云岩具有较高的 ΣREE 和 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值。

(5)淡水白云石和方解石胶结物 ΣREE 很低,与两类弱溶蚀的白云岩相似,但其 REE 配分模式和 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值与泥晶—微晶灰岩相似,结合此两类胶结物所具有的弱 Ce 负异常和中等—较强的 Eu 负异常和特殊的产状及 Fe、Mn、Sr 微量元素和 C、O、Sr 同位素地球化学特征(郑荣才等,1997a,1997b;胡忠贵等,2008),分别证明了此两类淡水胶结物是为近地表渗流带具弱还原性质的低温大气水沉淀物,物质组分来自被溶蚀的泥晶—微晶灰岩和两类白云岩。

(6)异形白云石的 ΣREE 、REE 配分模式、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值和 δCe 负异常与两类淡水胶结物和粉晶—细晶次生灰岩非常近似,而 δEu 为所有样品的最高值,为接近 1 的弱负异常,结合异形白云石特殊的晶体结构和地质产状特征,认为异形白云石是深部热液溶蚀基质白云岩后再沉淀的热水矿物,其本身虽然不能形成直接的储集岩,但由异形白云石的出现可说明黄龙组白云岩储层在古岩溶作用之后的再埋藏期成岩演化历史中,曾经受到深部热流体的叠加溶蚀改造作用。此特征已被异形白云石的 Sr 同位素组成特征中叠加有东吴期火山活动的地球化学信息得到证实(胡忠贵等,2008)。

5 结论

(1)不同成岩阶段和成因类型的白云岩(或白云石)的稀土元素地球化学特征具有相似性也有差异性。

(2)白云岩化过程反映了不同的成岩流体来源或继承性的白云岩化流体性质,如弱溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩具有继承性的、统一的白云岩化流体来源,均为囚禁于正常海相灰岩中的高 Mg/Ca 比值的海源地层卤水,强溶蚀准同生白云岩和成岩埋藏白云岩叠加有表生期岩溶流体的强烈影响,淡水白云石胶结物是为近地表渗流带具弱还原性质的低温大气水沉淀物,物质组分来自被溶蚀的泥晶—微晶灰岩和两类白云岩,异形白云石是深部热液溶蚀基质白云岩后再沉淀的热水矿物。

(3)各类型白云岩(或白云石)的白云岩化流体

来源信息反映出多源流体对原岩的改造、溶蚀和对白云岩储层的建设过程,为预测和评价此类储层也提供了有关的地质—地球化学基础资料。

参 考 文 献

- 陈德潜,陈刚. 1990. 实用稀土元素地球化学. 北京:冶金工业出版社, 59~172.
- 亨德森. 1989. 稀土元素地球化学. 田丰译. 北京:地质出版社, 195~213.
- 胡忠贵,郑荣才,文华国,蔡家兰,陈守春,胡九珍,李瑰丽. 2008. 川东邻水—渝北地区石炭系黄龙组白云岩成因. 岩石学报, 24(6): 1369~1378.
- 黄尚瑜,宋焕荣. 1997. 油气储层的深岩溶作用. 中国岩溶, 16(3): 189~197.
- 雷国良,王长生,钱志鑫,张忠敏,杨正礼,漆亮. 1994. 贵州岩溶沉积物稀土元素地球化学研究. 矿物学报, 14(3): 298~308.
- 刘建清,贾保江,杨平,陈文彬,陈文西,付修根. 2008. 羌塘盆地中央隆起带南侧隆额尼—昂达尔错布曲组古油藏白云岩稀土元素特征及成因意义. 沉积学报, 26(1): 28~38.
- 强子同. 2007. 碳酸盐岩储层地质学. 山东:中国石油大学出版社, 147~157.
- 杨俊杰,黄思静,张文正,黄月明,刘桂霞,肖林萍. 1995. 表生和埋藏成岩作用的温压条件下不同组成碳酸盐岩溶蚀成岩过程的实验模拟. 沉积学报, 13(4): 49~54.
- 郑荣才,李德敏,张哨楠. 1995. 川东黄龙组天然气储层的层序地层学研究. 沉积学报, 13(增刊): 1~9.
- 郑荣才,张哨楠,李德敏. 1996. 川东黄龙组角砾岩成因及其研究意义. 成都理工学院学报, 23(1): 8~18.
- 郑荣才,陈洪德. 1997a. 川东黄龙组古岩溶储层微量和稀土元素地球化学特征. 成都理工学院学报, 24(1): 1~7.
- 郑荣才,陈洪德,张哨楠,李德敏. 1997b. 川东黄龙组古岩溶储层的稳定同位素和流体性质. 地球科学—中国地质大学学报, 22(4): 424~428.
- 郑荣才,彭军,高红灿. 2003. 渝东黄龙组碳酸盐岩储层的古岩溶特征和岩溶旋回. 地质地球化学, 31(1): 28~35.
- Banner J L, Hanson G N, Meyers W J. 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian); implications for REE mobility during carbonate diagenesis. Journal of Sedimentary Research, 58(3): 415~432.
- Boynton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson P, ed. Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, 63~114.
- Dorobek S L, Filby R H. 1988. Origin of dolomites in a downslope biostrome, Jefferson Formation (Devonian), central Idaho; evidence from REE patterns, stable isotopes, and petrography. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 36(2): 202~215.
- Olivarez A M, Owen R M. 1991. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. Chemical Geology, 92: 317~328.
- Qing Hairuo, Mountjoy E W. 1994. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin; implications for fluid-rock ratios during lomitization. Sedimentology, 41: 787~804.

Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements of Huanglong Formation Dolomites Reservoirs in Eastern Sichuan—Northern Chongqing Area

HU Zhonggui¹⁾, ZHENG Rongcai¹⁾, HU Jiuzhen¹⁾, WEN Huaguo¹⁾, LI Yu²⁾, WEN Qibing²⁾, XU Fabo²⁾

1) State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059;

2) Chongqing Gas District of Southwest Oil and Gas Company of CNPC, Chongqing, 400021

Abstract

The dolomite reservoir of Upper Carboniferous Huanglong Formation is one of the most important natural gas reservoirs in Eastern Sichuan—Northern Chongqing area. Based on the lithology characteristics of dolomites and combined with the palaeogeographical setting of the study area, four kinds of dolomite types; the penecontemporaneous dolostone, the diagenetic burial dolostone, the fresh water dolomite of epidiagenesis and hydrothermal dolomite of late diagenetic stage have been recognized. The burial diagenetic dolostone with diagenetic metasomatic geneses only are of reservoir significance, including two main rock types of grain dolostone and crystalline dolostone. By the synthetical analysis of geochemical characteristics of rare earth elements, it is recognized that different diagenetic dolostones are of various REE geochemistry characteristic and REE distribution patterns. This differences are connected with diagenetic liquid and physical chemistry characteristics of different phases, the features are as follows: ① the penecontemporaneous dolostone and the burial diagenetic dolostone were much affected by karstification of epidiagenetic stage, and the slightly corroded dolostones and the strong corroded dolostones respectively has similar REE geochemical characteristic; ② the fresh water dolomite of epidiagenesis has lower ΣREE , weak Ce negative anomaly and moderate-strong Eu negative anomaly; ③ the hydrothermal dolomite of late diagenetic stage were affected mainly by deep hydrothermal liquid, which has similar REE geochemistry characteristic with the fresh water dolomite of epidiagenesis.

Key words: Eastern Sichuan—Northern Chongqing area; Huanglong Formation of Carboniferous; dolomite; rare earth elements; karstification