

富有机质页岩方解石脉成因、成岩模式与地质意义 ——以四川盆地南部龙马溪组为例

吴安彬^{1,2)}, 张景坤³⁾, 王井伶^{1,2)}, 罗家国^{1,2)}, 罗群^{1,2)}, 姜振学^{1,2)}

- 1) 油气资源与探测国家重点实验室,北京,102249;
- 2) 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京,102249;
- 3) 南京大学地球科学与工程学院,南京,210023

内容提要:富有机质页岩中方解石脉体普遍发育,其形成过程和机制对成烃储层和成藏具有重要指示意义。本文以四川盆地南部龙马溪组为例,采用显微岩相学、阴极发光、原位微区电子探针、同位素地球化学及流体包裹体相结合的方法,分析其中的方解石脉成因,并结合地质背景探讨了成岩流体动态演化模式及其勘探意义。结果表明,研究区龙马溪组页岩发育三期方解石脉,第一期(Cal-1)近围岩或独立生长,形成于同生—准同生成岩阶段,是微生物还原作用的产物,具有富Fe、Mg、Al元素、贫Mn元素的特征,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 0.06\text{\textperthousand} \sim 4.53\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.21\text{\textperthousand} \sim -10.79\text{\textperthousand}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719366 \sim 0.719689$;第二期(Cal-2)形成于早成岩阶段,是有机质脱羧作用的产物,以相对富Fe、Mg、Mn、Al元素为特征,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -6.93\text{\textperthousand} \sim -0.08\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.28\text{\textperthousand} \sim -10.05\text{\textperthousand}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719378 \sim 0.720688$;第三期(Cal-3)远离围岩,形成于晚成岩阶段,是甲烷热氧化作用的产物,具有富Fe、Mg、Mn元素,不含Al元素的特征,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -19.00\text{\textperthousand} \sim -12.64\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -9.08\text{\textperthousand} \sim -6.65\text{\textperthousand}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719855 \sim 0.721342$ 。通过对方解石脉成因及流体来源刻画,结合龙马溪组页岩热演化史,三期方解石脉的成岩演化对页岩的储集空间具有改善作用,有利于页岩气的勘探开发。

关键词:富有机质页岩;流体来源;成岩演化;微区元素;碳、氧、锶同位素;龙马溪组

富有机质页岩中广泛发育方解石脉是一种普遍的地质现象,脉体的成岩演化对页岩生烃、储集和成藏过程具有重要影响,是领域研究的基础科学问题之一(Cobbold et al., 2013; Gigoux et al., 2016)。前人研究发现这类脉体的成岩作用对页岩的储集空间影响尤为明显,是制约页岩型油气勘探开发的重要因素,典型实例如中国东部的渤海湾盆地(王大锐等,2001; Borrero et al., 2009; 孙超等,2016)。渤海湾盆地第三系沙河街组页岩的裂缝型方解石脉发育且研究程度高,脉体对储层物性的影响复杂,但总体表现为抑制储集空间的发育(刘立等,2004; 董福湘等,2004; 解习农等,2018)。相较于沙河街组,更古老、热演化程度更高的页岩中方解石脉的发育及其成岩演化对页岩的影响研究明显不足,至今仍不清楚。

基于当前研究现状,本次选择四川盆地南部地

区(简称“川南地区”)具有高演化特征的志留系龙马溪组页岩作为实例开展探索研究。该层系是四川盆地页岩气勘探的主要对象之一,油气资源丰富,页岩储集性能的研究对勘探和生产活动具有重要的意义(邹才能等,2015)。龙马溪组富有机质页岩中方解石脉普遍发育,然而其成因、成岩模式及其对页岩的影响的研究不足,已成为制约该层系勘探的重要因素之一。因此,本次拟通过显微岩相学、同位素地球化学、原位微区元素和流体包裹体相结合的方法对龙马溪组页岩中充填的方解石脉的流体成因与成岩模式进行研究,并结合该层系的地层埋藏史探讨其对页岩储集空间的影响,进而分析其勘探意义。

1 区域地质背景

四川盆地位于中国西南地区,是我国重要的富天然气盆地(图1a)。该盆地位于扬子地台稳定部

注:本文为国家科技重大专项专题研究项目(编号:2017ZX05035-002)的成果。

收稿日期:2019-06-23;改回日期:2019-09-16;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j.georeview.2020.01.006

作者简介:吴安彬,男,1992年生,硕士研究生,油气地质专业;Email:1353256525@qq.com。通讯作者:罗群,男,1963年生,教授,主要从事油气成藏方面的工作;Email:luoqun2002@263.net。

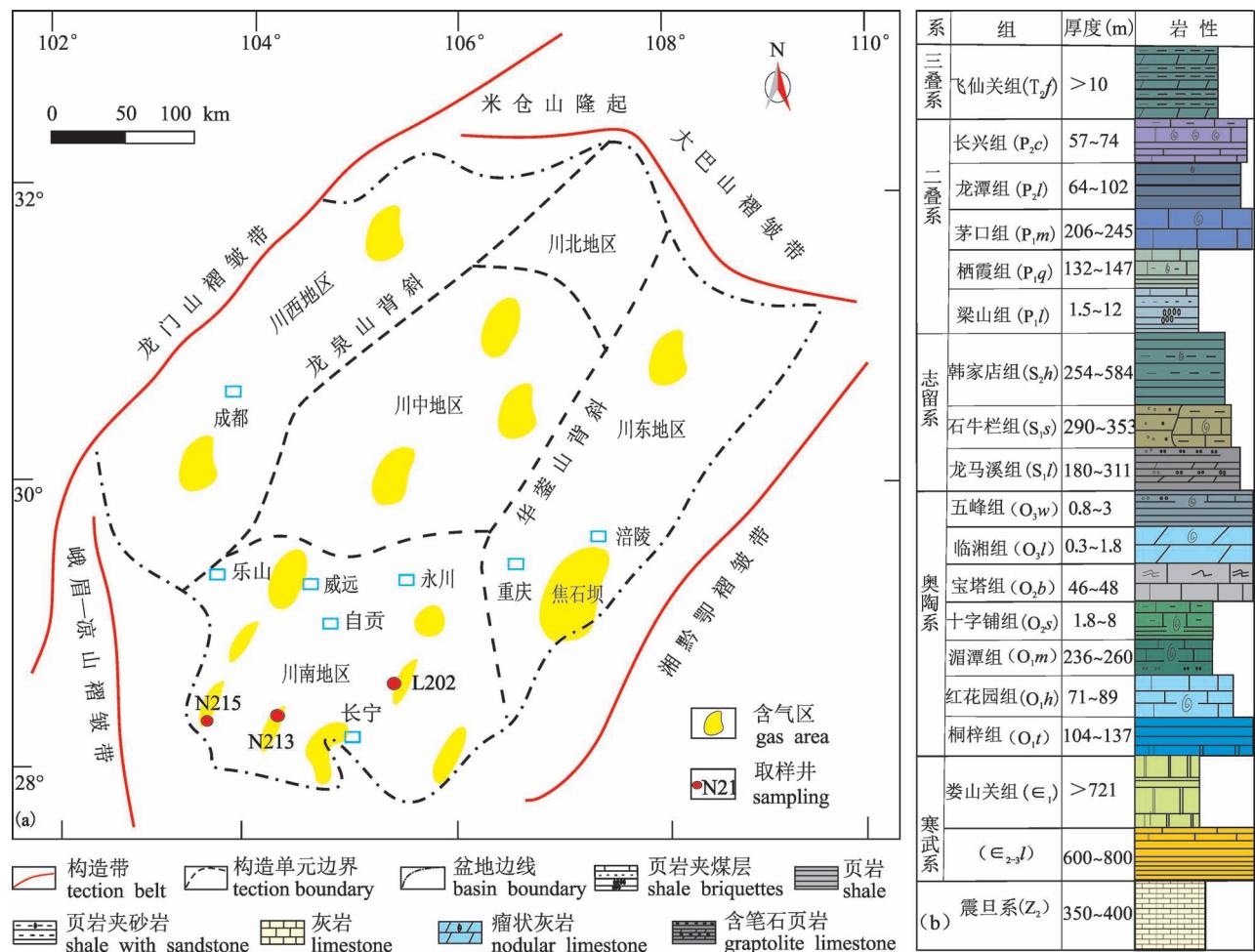


图1 四川盆地区域地质图(据张水昌等,2006修改)

Fig. 1 Regional geological map of the Sichuan Basin (modified from Zhang Shuichang et al., 2006&)

分,北与秦岭褶皱带相邻,南与滇黔川鄂台褶皱带相邻,西与松潘甘孜褶皱带相邻(黄金亮等,2012)。盆地自震旦纪以来,先后经历了古生代—中三叠世克拉通和晚三叠世—新生代前陆盆地两大演化阶段,发育完整的古—新生代地层,并形成了现今的盆地格局(翟光明,1989)。

研究区位于四川盆地南部(简称“川南地区”,图1a),西至乐山、北抵合川、南至盆地边界。川南地区构造上位于川南低陡褶皱带与娄山褶皱带交汇处,应力条件复杂,发育多组背斜构造,但整体呈现出“北陡南缓”的特征(翟光明,1989)。晚奥陶—早志留时期,受乐山隆起与黔中古隆起分割的影响,川南地区发育深水陆棚相沉积,典型如志留系页岩层,其沿乐山—龙女隆起向东南方逐渐增厚,以自贡—隆昌—泸州为沉积中心,埋深多在2000 m以上,最大厚度达400~600 m(朱光有等,2006;潘涛等,

2016;图1b)。其中志留系龙马溪组以富有机质为特征,有机质干酪根类型为I~II₁型,有机碳含量高(平均为2.52%),地层超压(压力系数:1.3~2.1),热演化程度高(R_o :2.0%~3.5%),处于高—过成熟演化阶段(邹才能等,2015;冯动军等,2016)。

2 样品与实验

本次采集川南地区泸202井、宁213井、宁215井志留系龙马溪组20块样品进行分析(图1b,表1)。样品的分布基本覆盖了龙马溪组不同构造部位和深度的富含方解石脉页岩,以保证研究结果具有代表性。本次研究采用岩相学、原位微区电子探针、同位素地球化学及流体包裹体相结合的方法。

薄片观察在中国石油大学(北京)国家重点实验室MIAS2000型显微镜上完成。阴极发光在核工

业地质研究所(北京)CL8200MK5型阴极发光仪上完成。电子探针在清华大学JCXA-8230型电子探针上完成,测试电压为15 kV、测试电流为 2×10^{-8} A、主元素分析精度优于1.0%,次元素分析精度优于5.0%,绝对误差小于0.02%。碳氧同位素利用小型微钻取样机对方解石进行原位取样,然后换用直径小于0.2 mm的微切刀对每一期脉体分别进行微区取样,挑选取样的方解石样品,进行分选和提纯,剔除杂质,使其纯度达到99%以上,研磨纯净的方解石至200目,采用标准磷酸法,使用质谱仪型号为MAT252EM以V-PDB为标准, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V}-\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V}-\text{PDB}}$ 测试精度 $|\Delta\delta|<0.01\text{\textperthousand}$,标准误差 2σ 分别为0.03%和0.05%。锶同位素分析,采用HF+HClO₄溶样,由富集IC流程提取纯净Sr在MAT-261型质谱仪上测试;以 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ 的质量分馏标准进

行校正,国际标样NBS987的测试均值为 $0.710251\pm0.000009(2\sigma,n=5)$,整个过程,本底空白小于0.5 ng,分析精度优于0.004%,标准误差 $2\sigma<2.5\times10^{-5}$ 。流体包裹体岩相学及显微测温利用LinKam THMSG-600显微冷热台完成,工作温度为-196~

600 °C,精度为 $\pm0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率控制在0.1~5.0 °C/min,记录完全均一时的温度,其测试误差为 $\pm1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果

3.1 岩相学特征

研究区样品以黑色泥页岩为主,碳酸质脉体普遍发育,以白色、黄白色为主,呈纤维状、丝网状、条带状填充在裂缝、节理缝、层理缝中。顺层理发育的碳酸质脉体,呈低角度产出($0^{\circ}\sim30^{\circ}$);沿裂缝和节理缝发育的脉体,以高角度为主($60^{\circ}\sim90^{\circ}$),脉体密度: $0\sim1$ 条/cm,开度: $0.05\sim4.70$ cm(表1)。在正交偏光和阴极发光下,碳酸质脉体相互穿插、溶蚀和交代,主体发育三期脉体(图2a、2b)。

第一期(Cal-1)沿围岩或单独生长,充填在裂缝中,在阴极发光下脉体颜色很暗,溶蚀现象较明显;第二期(Cal-2)表面粗糙,形态不完整,边缘呈梳流状,在阴极发光下脉体呈暗红色,溶蚀改造现象明显;第三期(Cal-3),表面光滑,形状完整,在阴极发光下呈亮红色,无溶蚀现象。三期脉体溶蚀强度不同(图2),岩相学特征的差异暗示其可能具有不同

表 1 川南地区龙马溪组页岩样品及测试信息表

Table 1 The information of shale samples and analysis from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

编 号	井 号	层 位	样品信息		脉体信息			碳—氧—锶同位素			微 区 试 验 元 素	流 体 包 裹 体
			深 度 (m)	岩性	充 填 位 置	角 度 ($^{\circ}$)	开 度 (mm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V}-\text{PDB}}$ (\textperthousand)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V}-\text{PDB}}$ (\textperthousand)	$n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$		
N213-1	宁 213	龙马溪组	2231.1	灰黑色页岩,块状	构造缝	51.2	3.1	-2.14	-13.28			
N213-2	宁 213	龙马溪组	2232.8	灰黑色页岩,块状	节理缝	89.1	30.2	-1.05	-13.21		✓	
N213-3	宁 213	龙马溪组	2234.2	灰黑色页岩,短柱状	层理缝	0.0	0.1	-4.75	-10.21			
N213-4	宁 213	龙马溪组	2238.7	黑色页岩,块状	构造缝	39.3	13.4	-4.03	-10.13		✓	
N213-5	宁 213	龙马溪组	2309.4	黑色页岩,块状	节理缝	84.6	7.6	-3.87	-10.05			
N213-6	宁 213	龙马溪组	2318.3	黑色页岩,块状	构造缝	65.8	1.3	2.76	-12.21		✓	
L202-1	泸 202	龙马溪组	3809.4	灰黑色页岩,柱状	构造缝	13.6	6.2	2.60	-12.12			
L202-2	泸 202	龙马溪组	3805.2	黑色页岩,柱状	层理缝	4.1	1.1	2.54	-12.30			
L202-3	泸 202	龙马溪组	3809.5	黑色泥页岩,短柱状	层理缝	17.2	1.9	-6.93	-11.71	✓	✓	
L202-4	泸 202	龙马溪组	3811.6	黑色页岩,块状	构造缝	48.5	2.8	-12.64	-9.08			✓
L202-5	泸 202	龙马溪组	3826.9	黑色页岩,短柱状	节理缝	74.6	3.5	-0.64	-10.97		✓	
N215-1	宁 215	龙马溪组	3830.3	灰黑色泥页岩,块状	层理缝	3.1	2.1	-15.01	-7.17			✓
N215-2	宁 215	龙马溪组	3831.2	黑色泥页岩,短柱状	层理缝	6.8	1.7	-6.81	-13.27			
N215-3	宁 215	龙马溪组	3842.4	黑色页岩,短柱状	构造缝	34.2	3.1	-19.00	-6.65	✓	✓	✓
N215-4	宁 215	龙马溪组	3851.5	黑色页岩,柱状	构造缝	43.7	4.3	0.10	-11.47			
N215-5	宁 215	龙马溪组	3853.7	黑色页岩,块状	层理缝	10.4	3.5	-0.08	-10.79			
N215-6	宁 215	龙马溪组	3882.1	灰黑色页岩,块状	层理缝	3.6	2.2	0.43	-10.79		✓	
N215-7	宁 215	龙马溪组	3890.2	黑色页岩,柱状	构造缝	28.5	4.2	-4.22	-10.94			
N215-8	宁 215	龙马溪组	3908.5	黑色页岩,柱状	层理缝	4.5	0.9	0.06	-13.21			
N215-9	宁 215	龙马溪组	3911.6	黑色页岩,短柱状	节理缝	67.2	1.5	4.53	-11.66	✓	✓	

注:“✓”表示相应样品进行了该项试验测试。

的流体来源或演化特征。

3.2 碳、氧、锶同位素特征

研究区龙马溪组方解石脉体 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-19.00\text{\textperthousand} \sim 4.53\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-3.51\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-13.28\text{\textperthousand} \sim -6.65\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-10.59\text{\textperthousand}$, $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值为 $0.719366 \sim 0.721342$, 平均值为 0.720301 (表1、表2)。通过经验公式, 可计算出对应的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值(Coplen et al., 1983)。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{\textperthousand}) = 1.03092 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30.92 \quad (1)$$

对应岩相学特征, 三期方解石脉同位素组成为: 第一期(Cal-1) $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 0.06\text{\textperthousand} \sim 4.53\text{\textperthousand}$ (平均值: $1.86\text{\textperthousand}$), $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.21\text{\textperthousand} \sim -10.79\text{\textperthousand}$ (平均值: $-11.97\text{\textperthousand}$), $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719366 \sim 0.721342$ (表1、表2)。

0.719689(平均值: 0.719528); 第二期(Cal-2) $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -6.93\text{\textperthousand} \sim -0.08\text{\textperthousand}$ (平均值: $-3.45\text{\textperthousand}$), $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.28\text{\textperthousand} \sim -10.05\text{\textperthousand}$ (平均值: $-11.46\text{\textperthousand}$), $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719378 \sim 0.720688$ (平均值: 0.720033); 第三期(Cal-3) $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -19.00\text{\textperthousand} \sim -12.64\text{\textperthousand}$ (平均值: $-15.54\text{\textperthousand}$), $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -9.08\text{\textperthousand} \sim -6.65\text{\textperthousand}$ (平均值: $-7.63\text{\textperthousand}$), $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.719855 \sim 0.721342$ (平均值: 0.720599)。

3.3 微区元素特征

在岩相学分析的基础上, 进一步选取8个样品开展电子探针微区原位元素分析(表1), 围岩、第一期、第二期和第三期脉体测点数分别为26个、28

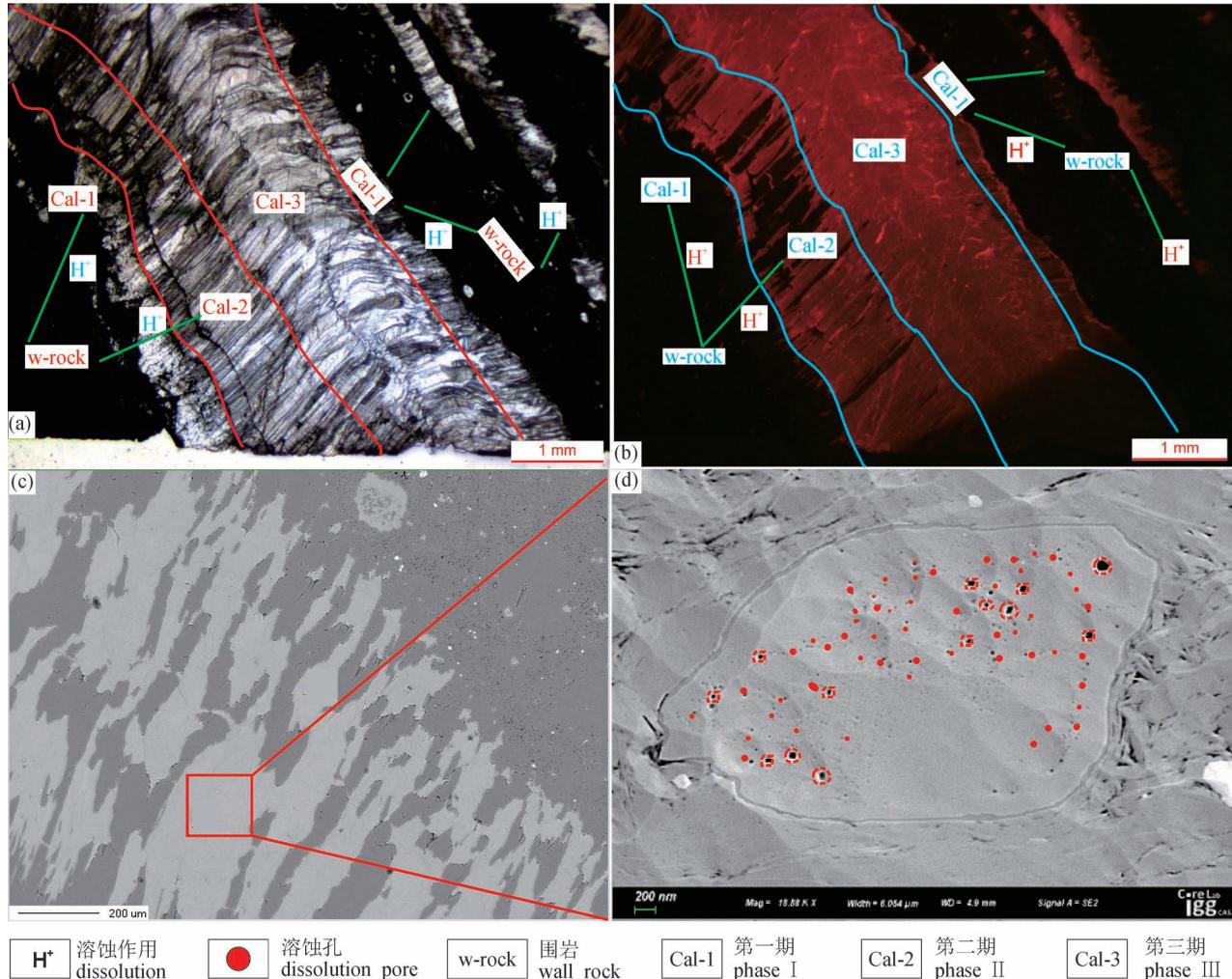


图2 川南地区龙马溪组碳酸盐脉岩相学特征

Fig. 2 Petrographic characteristics of carbonate veins from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

(a) 样品N215-8碳酸质脉体正交偏光镜下特征;(b) 样品N215-8碳酸质脉体阴极发光特征(位置同图2a);

(c) 样品N213-5电子探针背散射图;(d) 样品N213-5扫描电镜图(位置如图2c红框区域)

(a) Orthogonal polarizing microscopic characteristics of carbonate veins from sample N215-8; (b) cathodoluminescence characteristics of carbonate veins (corresponding to Fig. 2a); (c) Electron probe backscattering map of sample N213-5; (d) Scanning electron microscopy map (corresponding to Fig. 2c red region)

个、33 个、21 个,元素平均百分含量如表 3 所示。

表 2 川南地区龙马溪组方解石脉碳、氧、锶同位素数据表

Table 2 Carbon, oxygen and strontium isotopic data of calcite from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

性质	数值	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SWOM}}$ (‰)	$n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$
Cal-1	min	0.06	-13.21	17.30	0.719366
	max	4.53	-10.79	19.80	0.719689
	average	1.86	-11.97	18.58	0.719528
Cal-2	min	-6.93	-13.28	17.23	0.719378
	max	-0.08	-10.05	20.56	0.720688
	average	-3.45	-11.46	19.11	0.720033
Cal-3	min	-19.00	-9.08	21.56	0.719855
	max	-12.64	-6.65	24.06	0.721342
	average	-15.54	-7.63	23.05	0.720599

结果表明,龙马溪组页岩和脉体之间的元素含量差异明显,页岩主要由 Si、Al、Mg、Fe 和 Mn 元素组成,其氧化物平均含量分别为 66.96%、9.60%、0.96%、0.69% 和 0.01%,其中 SiO_2 含量占主导。而脉体主要由 Ca、Mg、Fe、Mn 和 Al 元素组成,其氧化物平均含量分别为 56.58%、0.41%、0.40%、0.16% 和 0.22%,其中 CaO 含量占主导。据此可知,页岩以长英质矿物为主,而脉体的主要矿物成分为方解石。

有意义的是,三期方解石脉的微区元素组成差异较大,其中第一期(Cal-1)以富 Fe、Mg 和 Al 元素,贫 Mn 元素为特征,其氧化物百分含量分别为 0.40%、0.41%、0.98% 和 0.01%;第二期(Cal-2)以相对富 Fe、Mg、Mn 和 Al 元素为特征,其氧化物百分含量分别为 0.37%、0.40%、0.22% 和 0.31%;第三期(Cal-3)以富 Fe、Mg 和 Mn 元素,不含 Al 元素为特征,其氧化物百分含量分别为 0.44%、0.42%、0.30%、bdl(低于检测限)。

4 讨论

4.1 同位素与成岩流体来源

同位素地球化学是流体来源与成因分析的有力手段之一,尤其是在示踪流体成岩演化方面优势明显(刘英俊等, 1984; Emery and Robinson, 1993)。其中,碳、氧和锶同位素在确定流体的性质与成因方面具有重要的地质意义(曹剑等, 2007a)。

4.1.1 碳氧同位素与成岩流体来源

碳同位素主要用于解释成岩矿物的流体性质,而氧同位素在分馏作用上对温度具有更高的敏感性,常用作地质温度计(Emery and Robinson, 1993; 王龙等, 2018)。通过经典碳和氧同位素流体来源分析模式(Jrgen, 1988; 王大锐等, 2001; 曹剑, 2007b)发现研究区方解石脉主要有三种成因,对应三种不同的流体来源(图 3a, b)。

第一期(Cal-1)方解石脉是甲烷细菌还原作用的产物,其流体来源于富生物气的有机流体。该期脉体的碳氧同位素组成为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 0.06\text{\textperthousand} \sim 4.53\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.21\text{\textperthousand} \sim -10.79\text{\textperthousand}$, 表现为碳同位素富集的特征,其位于生物生气作用碳酸盐岩域(表 2, 图 3b)。此阶段烃源岩埋深较浅,地温一般低于 75°C,生物(甲烷细菌)活跃,其还原有机质为流体成岩提供碳源($0\text{\textperthousand} < \delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} < 15\text{\textperthousand}$),与地层含钙流体结合沉淀形成方解石,其机制如下(Luan Guoqiang, 2019)。



第二期(Cal-2)方解石脉是有机质脱羧作用的产物,其流体来源于液态烃类有机质。本期脉体的碳氧同位素组成为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -6.93\text{\textperthousand} \sim -0.08\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -13.28\text{\textperthousand} \sim -10.05\text{\textperthousand}$, 表现为碳同位素亏损的特征,其位于有机质脱羧作用碳酸盐岩域(表 2, 图 3b)。碳同位素的亏损可能与生油窗有机

表 3 川南地区龙马溪组页岩微区原位元素平均含量数据表

Table 3 The average contents of in-situ elements of the Longmaxi Formation shale in the southern Sichuan Basin

性质	SiO_2 (%)	CaO (%)	FeO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Al_2O_3 (%)	SrO (%)	TiO_2 (%)	Na_2O (%)	Cr_2O_3 (%)	K_2O (%)	总量 (%)
围岩	66.96	0.41	0.69	0.96	0.01	9.60	0	0.92	0.99	0.22	2.85	83.61
Cal-1	0.11	56.69	0.40	0.41	0.01	0.98	0.06	0.01	0.01	0.27	0.01	56.96
Cal-2	0.06	56.57	0.37	0.40	0.22	0.31	0.07	0	0.01	0.02	0.01	57.14
Cal-3	0	56.41	0.44	0.42	0.30	0	0.02	0	0.01	0.01	0	56.61

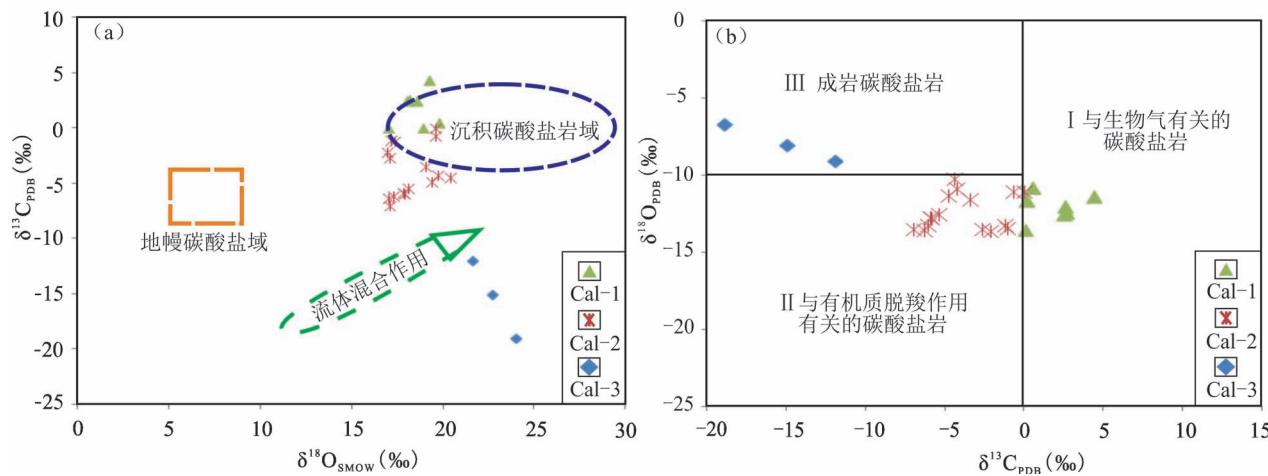


图3 川南地区龙马溪组方解石脉碳氧同位素与流体来源综合判识图

Fig. 3 Carbon—oxygen isotope and its comprehensive identification for fluid sources of calcite veins from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

质的脱羧作用所提供的具有亏损特征的碳源有关 ($-20\text{\textperthousand} < \delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} < 0$)，有机碳的加入使得成岩碳酸盐表现出亏损 $\delta^{13}\text{C}$ 的特征 (Irwin et al., 1997)。

第三期 (Cal-3) 方解石脉是深层甲烷热氧化作用的产物，其成岩流体来源于深部富含甲烷的有机流体。这期脉体的碳氧同位素组成为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -19.00\text{\textperthousand} \sim -12.64\text{\textperthousand}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} = -9.08\text{\textperthousand} \sim -6.65\text{\textperthousand}$ ，相对第二期方解石脉，第三期碳同位素亏损更加严重，其位于成岩碳酸盐岩域 (表 2, 图 3b)。一般而言，碳酸盐矿物碳同位素严重亏损主要有两种机制，即大气 CO_2 渗入和高演化有机碳氧化 (Curtis et al., 1986)。大气 CO_2 渗入的流体包裹体

具有低温、低盐度(小于 3.5%)的特征，而高演化有机碳氧化，其流体包裹体表现为高温、高盐度(大于 3.5%)的特征 (高键, 2018)。如图 4a、b 所示，对应于本次研究发现，第三期脉体以甲烷包裹体为主，其次为气—液两相盐水包裹体，表现为高温(均一温度 206~236°C)、高盐度(5.56%~7.59%)特征，表明主要是有机碳氧化所致。

综上可知，川南地区龙马溪组方解石脉成岩流体的来源以有机流体提供碳源为主，其成岩作用是“有机—无机”相互作用的结果。

4.1.2 锶同位素与成岩流体来源

与碳、氧同位素相比，在地史时期，锶同位素的

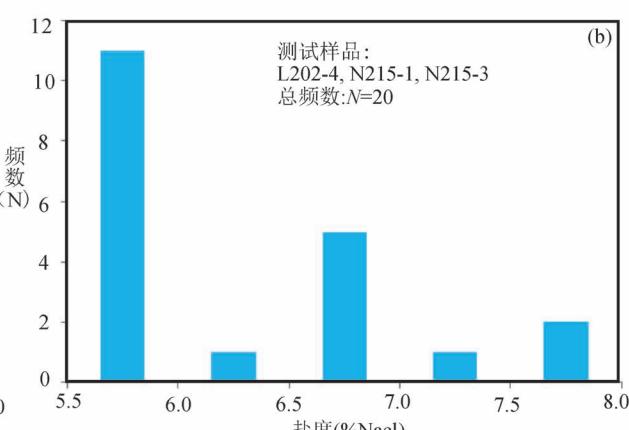
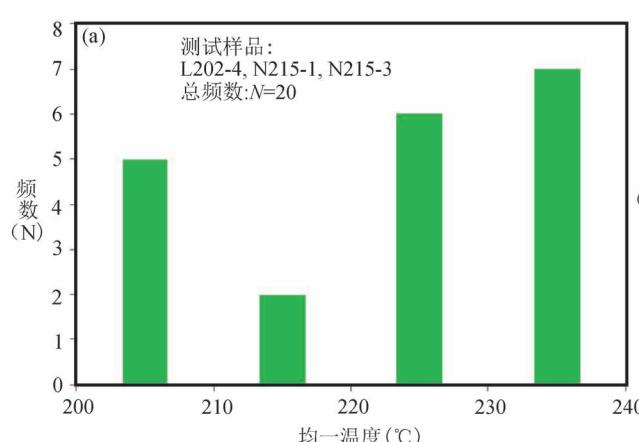


图4 川南地区龙马溪组方解石脉流体包裹体均一温度和盐度分布

Fig. 4 Distribution of homogeneous temperature and salinity of fluid inclusions in calcite veins from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

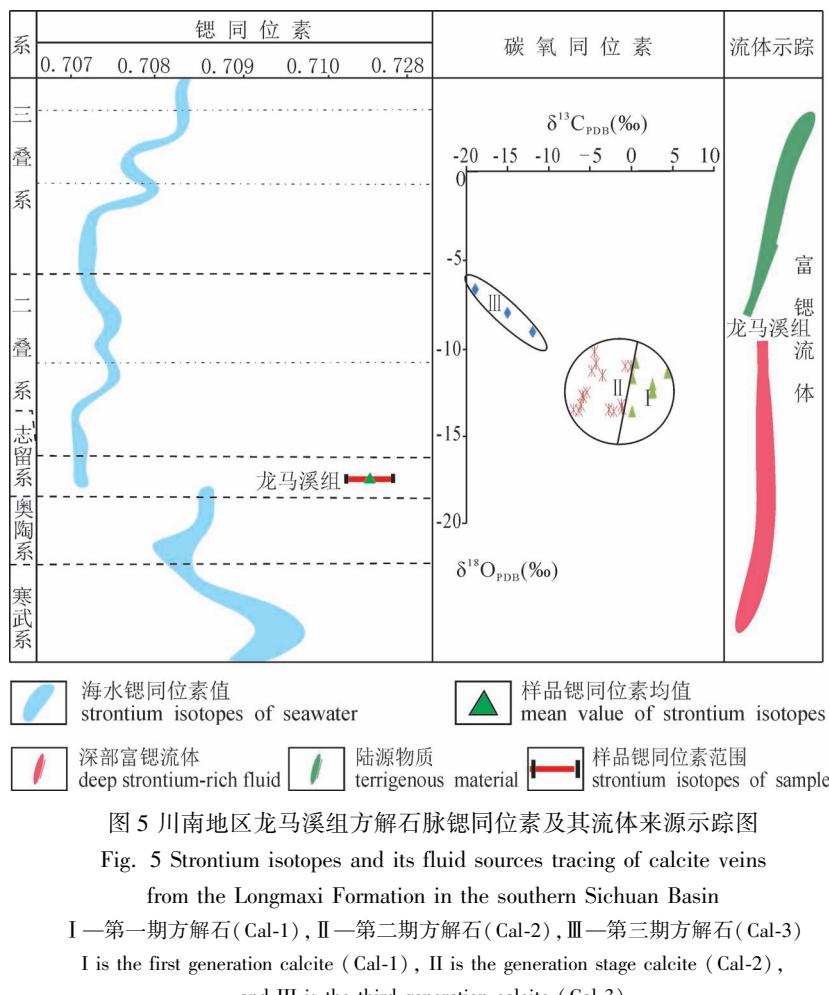


图 5 川南地区龙马溪组方解石脉锶同位素及其流体来源示踪图

Fig. 5 Strontium isotopes and its fluid sources tracing of calcite veins

from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

I—第一期方解石 (Cal-1), II—第二期方解石 (Cal-2), III—第三期方解石 (Cal-3)

I is the first generation calcite (Cal-1), II is the generation stage calcite (Cal-2),
and III is the third generation calcite (Cal-3)

组成具有均一性,不受经纬度或深度的影响,因而在示踪流体来源方面更加敏感(Emery and Robinson, 1993; 黄思静等, 1997)。锶的来源主要是壳源和幔源,其中壳源 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值高,平均值为 0.7119 (Palmer and Edmond, 1989),而幔源 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值低,平均值为 0.7035 (Palmer and Elder, 1985)。本次研究样品的锶同位素含量为 0.719366 ~ 0.721342 (平均为 0.720301; 表 2),远高于同期海水的锶同位素值,表现为锶同位素富集的特征(图 5)。

理论上,锶同位素富集原因可能有四种:海平面的变化 (Wignall and Hallam, 1992; Korte et al., 2004, 2006),表层淡水渗透(Korte et al., 2006),沉积环境的变化 (Tian Jing Chun and Zheng Yunfu, 1995; Hu et al., 2009) 和邻层富锶流体侵入(李忠雄等,2001)。研究区龙马溪组页岩封闭性较好,表层淡水汇入引起锶同位素增加的可能性极低(Korte et al., 2004)。同样,龙马溪组在志留纪时期处于

海相沉积环境,并未发育大范围的泻湖、潮坪等沉积相,也没有蒸发或浓缩作用导致 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值会变大,因而也不太可能是沉积环境变化引起 Sr 同位素富集 (Korte et al., 2006)。但是,在地史上龙马溪组发生过一次较大的海退事件,大量陆源硅质沉积物携带了丰富的 Sr 元素加入,可能导致碳酸盐岩 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ 值升高(张廷山等,1998; 黄思静,1997)。此外,从奥陶系到志留系,四川盆地锶同位素表现为逐渐降低的趋势,奥陶系比志留系具有更大的锶同位素值(李忠雄等,2001),因此龙马溪组的锶同位素富集可能还受到下伏富锶流体的影响。

综上可知,研究区锶同位素富集的原因主要是海平面变化和邻层富锶流体的侵入。结合碳、氧同位素特征可知,第一期 Sr 同位素比值偏高可能为早期海平面下降,陆源富锶流体所致,第二、三期主要为高演化流体所携带深层富 Sr 流体所致。

4.2 微区元素与成岩流体来源

微区元素在示踪流体来源、性质与成岩演化方面具有显著的指纹效应,特别是 Mn、Fe、Mg 和 Sr 元素是示踪古流体活动的有效指标(曹剑等,2007a; 张艳等,2016)。研究区围岩和方解石脉的 Fe, Mg, Mn 和 Al 元素具有显著的差异性富集特征(图 6)。围岩(w-rock)富 Al 贫 Mn, 脉体(Cal)富 Mn 贫 Al, Mn 和 Al 元素的含量负相关,呈抛物线对称分布,此外,相较脉体,围岩中 Fe、Mg 元素含量更高(图 6a, b)。

总体上,研究区脉体的微量元素可以分为三类,分别对应同位素所揭示的三期方解石脉。

第一期方解石脉具有富 Fe、Mg 和 Al 元素,而贫 Mn 元素的特征,其 Mn 元素含量为 0.01%,其成岩流体来源于富生物气的有机流体。而富含生物气的流体位于浅层地表,以富 Mg、Al 而贫 Mn (<0.1 $\mu\text{g/g}$) 为特征,这与本次研究结果一致。

第二期方解石脉以相对富 Fe、Mg、Mn、Al 元素为特征,其 Mn 元素含量为 0.22%,其成岩流体来源为液态烃类有机流体。由于有机质生排烃过程所产生的有机酸具有较强的还原性,大量的有机流体与

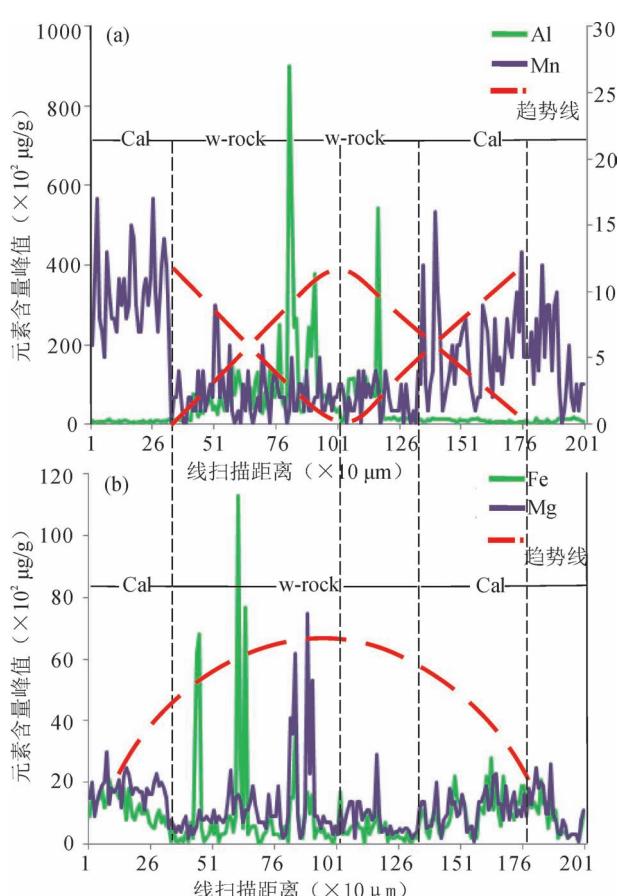


图 6 电子探针线扫描元素 Al—Mn、Fe—Mg 含量峰值变化趋势图

Fig. 6 Trend of peak variation of Al—Mn and Fe—Mg contents in EPMA line scanning

图(a)、(b)数据结果来自样品 N215-9; Cal 为方解石区域, w-rock 表示围岩区域; 图(a)中主坐标轴(左)为 Al 元素含量峰值刻度, 副坐标轴(右)为 Mn 元素含量峰值刻度; 图(b)中 Fe、Mg 元素含量数量级相同, 共用同一纵坐标刻度
Data results of fig. (a), (b) from sample N215-9; Cal is a calcite area and w-rock is a surrounding rock area; In fig. (a), the principal coordinate axis (left) is the Al element content, and the secondary coordinate axis (right) is Mn content; In fig. (b), Fe and Mg share the same ordinate

围岩物质反应, 可以将围岩中火山物质富含的 Fe、Mn 元素还原成 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} , 从而促进元素的萃取与分馏, 使其 Mn 元素更加富集。因此, 相对于围岩和第一期脉体, 第二期方解石脉更加富集 Mn 元素。

第三期方解石脉以富 Fe、Mg 和 Mn 元素, 不含 Al 元素为特征, 其 Mn 元素含量为 0.30%。其成岩流体来源为富含高演化甲烷的有机流体。由上文讨论可知, 第三期方解石脉碳同位素亏损最为严重, 其主要是甲烷热氧化所致。然而, 地层深部由于埋深大, 主要表现为还原环境, 甲烷的氧化过程必须在高

氧化离子 Fe^{3+} 、 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 的催化作用下才能顺利实现 (Hu Wenxuan et al., 2018), 由此可见第三期成岩流体本身 Mn 元素含量较高。同时, 在对第一、二期方解石脉的改造中使其锰元素进一步富集, 因此其 Mn 元素的含量最高。

4.3 成岩流体动态演化特征

研究区龙马溪组页岩有机质在其演化中先后经历了四个阶段, 可分为加里东—海西期的未成熟阶段 ($R_o \approx 0.36\%$, $R_o < 0.50\%$)、海西期—印支期的成熟阶段 ($R_o \approx 0.50\% \sim 1.30\%$)、印支期—燕山期的过成熟阶段 ($R_o > 1.30\%$, $R_o > 2.0\%$) 以及喜马拉雅期的生烃停滞阶段 (唐鑫, 2018; 图 7a)。但主体可以概况为三个阶段, 分别为早—晚志留纪, 为未成熟阶段; 早二叠末—三叠世末, 为低熟—高熟期, 处于生油阶段; 侏罗世, 进入过熟期, 液态烃开始裂解生气 (黄金亮等, 2012; 邹才能等, 2015)。对应于本次研究, 伴随成岩环境的开放—封闭作用, 龙马溪组方解石脉的成岩演化主体分为三个阶段, 对应三期流体演化 (图 7b—7e)。

同生—准同生成岩阶段, 形成第一期方解石脉, 其碳、锶同位素富集, 氧同位素和锰元素亏损, 根据埋藏史, 此期方解石成岩流体来自志留纪早期的生物作用 ($T < 75^\circ\text{C}$) 形成的富碳同位素贫锰元素的碳源, 同时陆源物质导致锶同位素富集。

早成岩阶段, 形成第二期方解石脉, 其碳氧同位素亏损、锶同位素和锰元素富集, 形成于二叠纪到早侏罗纪之间。此阶段处于有机质生油阶段, 有机质发生脱羧作用产生有机酸, 为方解石的形成提供了贫碳氧同位素的成岩流体, 同时由于有机酸的溶蚀萃取作用导致锰元素富集, 深部奥陶系富锶流体导致锶同位素富集。

晚成岩阶段, 形成第三期方解石脉, 其碳同位素亏损, 锶、氧同位素和锰元素富集, 形成于侏罗—白垩纪。此阶段 $R_o > 1.3\%$, 以生甲烷气为主, 深部甲烷在高温作用下, 伴随 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 氧化作用, 使锰元素富集, 形成还原有机碳, 同时深部富锶流体持续影响。

成岩流体的演化具有动态性和持续性, 并非单一阶段的静态演化, 可以通过 Ca^{2+} 动态传输和 $\text{C}^{4+}(\text{CO}_3^{2-})$ 循环来呈现成岩流体的动态演化过程 (图 7c—e)。

同生—准同生成岩阶段, 生物作用使 $\text{C}^{n+}(\text{CH}_2\text{O})$ 转变为 $\text{C}^{4+}(\text{CaCO}_3)$, 形成的碳酸盐岩被有机质热演化形成的有机酸 (H^+) 溶蚀改造, 被溶蚀

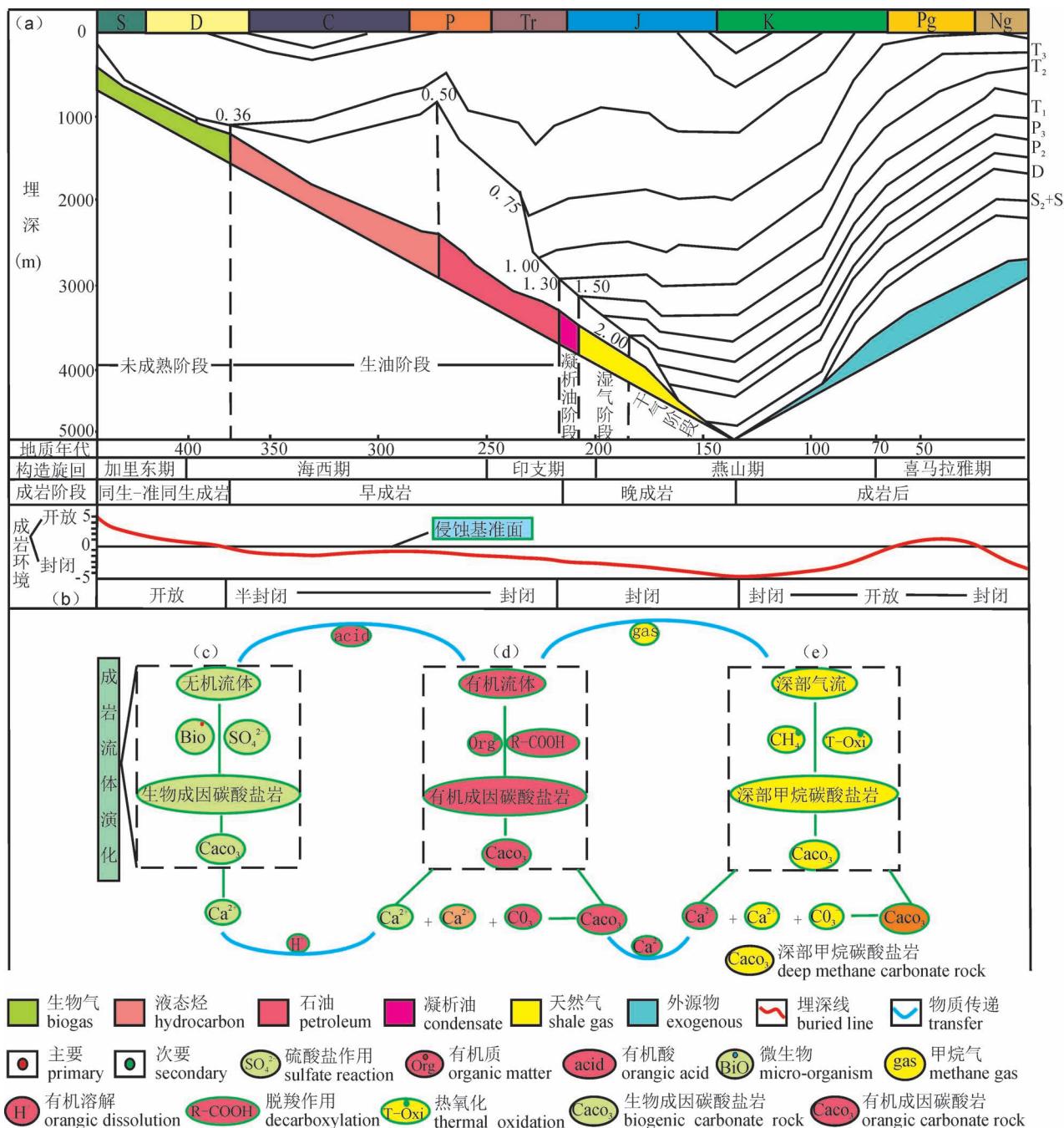


图 7 川南地区龙马溪组页岩碳酸盐成岩流体动态演化模式

Fig. 7 Dynamic evolution pattern of carbonate diagenetic fluids from the Longmaxi Formation in the southern Sichuan Basin

改造的 Ca^{2+} 、 C^{4+} (CH_2O) 和有机质脱羧作用使 C^{n+} ($\text{R}-\text{COOH}$) 形成的 C^{4+} (CaCO_3) 共同参与早成岩阶段有机流体的成岩演化。晚成岩阶段, 甲烷对前期碳酸盐岩 C^{4+} (CH_2O , $\text{R}-\text{COOH}$) 进行改造, 同时在 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 催化作用下, 高演化甲烷碳循环使 C^{n+} (CH_4) 转变为 C^{4+} (CaCO_3) 形成碳酸盐岩。因此, 前期形成的碳酸盐岩均会参与下一阶段的流体成岩演化, 最终形成的碳酸盐岩具有混合流体特征。

(CH_2O 、 $\text{R}-\text{COOH}$ 、 CH_4), 流体的动态演化规律为: 表层无机流体—生物气流—液态烃类流体—深部甲烷流体—连通性无机流体。

4.4 勘探意义

川南地区五峰—龙马溪组黑色页岩微裂缝发育、碳酸盐岩含量高的的层段天然气富集程度较高, 暗示富有机质页岩储层流体演化对其储集性能的影响是复杂的(张鹏等, 1998; Du Jinhu et al., 2011;

赵文智等,2013),对应研究区方解石脉的成岩演化过程,可划分三个阶段:早期龙马溪组埋藏浅,同生—准同生阶段形成的方解石胶结物充填储层“孔—缝”系统,降低了储层物性,由于此阶段方解石充填物形成时间早且处于烃类未熟阶段,易于被后期流体改造,因此对页岩气藏的影响很小;早成岩阶段,一方面,受生、排烃的影响,含烃流体对早期形成的方解石矿物进行溶蚀、交代,改善了页岩的储集性能,另一方面有机流体的成岩演化形成方解石矿物,充填孔隙、裂缝,使储层孔—渗降低,破坏储层物性,然而有机流体对储层的溶蚀改造作用明显强于其成岩作用,整体上表现为改善了储层物性。晚成岩阶段,由于高演化甲烷流体改造和成岩作用加强,但其强度有限,对储层物性影响较小,但烃类热裂解生气使储层处于超压状态,明显改善了储层的孔—缝系统。成岩流体的演化具有复杂性,一方面降低储层孔隙度,如川南地区YS106井碳酸盐含量与孔隙度呈负相关性,相关系数 R^2 为0.51(韩超等,2017),但往往方解石富集的部位,也是孔—缝发育的部位,碳酸盐岩具有脆性大、易于压裂造缝的特点,成为页岩气的富集点,这与研究区实际勘探情况相符,如川南地区CN-A井碳酸盐矿物含量与现场实测含气量具有良好的正相关性,相关系数 R^2 为0.58(唐鑫,2018)。

因此,碳酸盐成岩流体的演化,在一定阶段对储层具有破坏性,但整体上有利于改善储层的物性,这与渤海湾盆地沙河街组流体演化对储层破坏作用相反,这是由于沙河街的浅埋藏作用未形成超压状态,而古老、高演化的志留系页岩储层的流体成岩演化形成了超压,有利于改善储层物性。

5 结论

(1) 川南地区龙马溪组海相页岩发育三期方解石脉,第一期沿围岩或单独生长,具有弱溶蚀现象,具有富Al贫Mn,碳同位素富集、氧同位素亏损的特征;第二期表面粗糙,溶蚀改造现象明显,Al、Mn元素较富集,碳、氧同位素亏损;第三期形状完整,无溶蚀现象,具有富Mn贫Al,碳同位素亏损,氧同位素富集的特征。

(2) 研究区方解石脉成因复杂,具有有机无机双重性质。第一期形成于同生—准同生成岩阶段,其成因与生物还原作用有关,同时受到陆源富锶流体影响;第二期形成于早成岩阶段,其成因与有机质脱羧作用形成的液态烃类流体有关,同时受深部富

锶流体影响;第三期形成于晚成岩阶段,其成岩流体来源于高演化甲烷流体,深部富锶流体持续影响。最终形成的碳酸盐岩 C^{4+} (CaCO_3)具有混合流体特征(CH_3O 、R—COOH、 CH_4)。

(3) 同生—准同生阶段形成的方解石胶结物充填储层的孔—缝系统,降低了储层物性;早成岩阶段形成的方解石充填物,也降低了储层的孔渗性能,但烃类流体的溶蚀改造作用更强,总体上表现为改善了储层物性;晚成岩阶段高演化甲烷流体形成的方解石充填物对储层物性影响有限,主要在于甲烷气体的超压作用,极大的改善储层物性。综合而言,碳酸盐成岩流体的演化有利于改善储层物性。

致谢:参与此专题的专家对本次研究提出宝贵的建议,编辑老师和审稿专家对论文提出了建设性的意见,在此一并表示感谢。

参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 曹剑,胡文瑄,姚素平,张义杰,王绪龙,张越迁,唐勇,石新璞. 2007a. 准噶尔盆地示踪石油运移的无机地球化学新指标研究. 中国科学(D辑: 地球科学), 37(10): 1358~1369.
- 曹剑,胡文瑄,姚素平,张义杰,王绪龙,张越迁,黄志超. 2007b. 准噶尔盆地石炭一二叠系方解石脉的碳、氧、锶同位素组成与含油气流体运移. 沉积学报, 25(5): 722~729.
- 董福湘,刘立,马艳萍. 2004. 大港滩海地区沙一段下部砂岩储层中方解石胶结物碳、氧同位素研究. 石油实验地质, 26(6): 590~593.
- 冯动军,胡宗全,高波,彭勇民,杜伟. 2016. 川东南地区五峰组—龙马溪组页岩气成藏条件分析. 地质论评, 62(6): 1521~1532.
- 高键. 2018. 渝东地区五峰—龙马溪组页岩裂缝脉体古温压及古流体成因. 导师:何生. 中国地质大学博士学位论文: 1~200.
- 韩超,吴明昊,吝文,孔祥鑫,姜在兴,高丽华,韩作振. 2017. 川南地区五峰组—龙马溪组黑色页岩储层特征. 中国石油大学学报(自然科学版), 41(3): 14~22.
- 黄金亮,邹才能,李建忠,董大忠,王社教,王世谦,王玉满,李登华. 2012. 川南志留系龙马溪组页岩气形成条件与有利区分析. 煤炭学报, 37(5): 782~787.
- 黄思静. 1997. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、锶同位素研究. 地质学报, 71(1): 45~53.
- 李忠雄,管士平. 2001. 扬子地台西缘宁蒗泸沽湖地区志留系沉积旋回及锶、碳、氧同位素特征. 古地理学报, 3(4): 69~76.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 刘立,孙晓明,董福湘,马锋,马艳萍. 2004. 大港滩海区沙一段下部方解石脉的地球化学与包裹体特征—以港深67井为例. 吉林大学学报(地球科学版), 34(1): 49~54.
- 潘涛,朱雷,王亚东,李晓萌. 2016. 川南地区龙马溪组有机质特征及其对页岩气富集规律的影响研究. 高校地质学报, 22(2): 344~349.

- 孙超, 姚素平, 李晋宁, 刘标. 2016. 东营凹陷页岩油储层特征. 地质论评, 62(6): 1497~1510.
- 唐鑫. 2018. 川南地区龙马溪组页岩气成藏的构造控制. 导师: 朱炎铭. 中国矿业大学博士学位论文: 1~203.
- 王龙, 吴海, 张瑞, 李昌伟. 2018. 碳酸盐台地的类型、特征和沉积模式—兼论华北地台寒武纪陆表海淹没台地的沉积样式. 地质论评, 64(1): 62~76.
- 王大锐, 张映红. 2001. 渤海湾油气区火成岩外变质带储集层中碳酸盐胶结物成因研究及意义. 石油勘探与开发, 28(2): 40~42.
- 解习农, 叶茂松, 徐长贵, 杜晓峰, 杜学斌. 2018. 渤海湾盆地渤海凹陷混积岩优质储层特征及成因机理. 地球科学, 43(10): 3526~3539.
- 张廷山, 俞剑华, 边立曾, Kershaw S, 陈晓慧, 兰光志, 万云. 1998. 四川盆地南北缘志留系的锶和碳、氧同位素演化及其地质意义. 岩相古地理, 18(3): 41~49.
- 张水昌, 朱光有. 2006. 四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力. 石油学报, 27(5): 1~8.
- 张鹏, 张金川, 黄宇琪, 吕艳南, 尉菲菲, 邓恩德. 1998. 黔西北上奥陶统五峰组一下志留统龙马溪组页岩气聚集条件分析. 地质论评, 61(1): 155~162.
- 张艳, 韩润生, 魏平堂. 2016. 碳酸盐岩型铅锌矿床成矿流体中铅锌元素运移与沉淀机制研究综述. 地质论评, 62(1): 187~201.
- 赵文智, 沈安江, 潘文庆. 2013. 碳酸盐岩岩溶储层类型研究及对勘探的指导意义—以塔里木盆地岩溶储层为例. 岩石学报, 29(9): 3213~3222.
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 马永生, 戴金星, 李剑. 2006. 四川盆地天然气特征及气源. 地学前缘, 13(2): 234~248.
- 翟光明. 1989. 中国石油地质志(卷10). 北京: 石油工业出版社.
- 邹才能, 董大忠, 王玉满, 李新景, 黄金亮, 王淑芳, 管全中, 张晨晨, 王红岩, 刘洪林, 拜文华, 梁峰, 齐文, 赵群, 刘德勋, 杨智梁萍萍, 孙莎莎, 邱振. 2015. 中国页岩气特征、挑战及前景(一). 石油勘探与开发, 42(6): 689~701.
- Borrero M L, Machel H G. 2009. Hondo evaporites in the Grosmont heavy oil carbonate reservoir. In: 2009 CSPG CSEG CWLS Convention, Calgary, Alberta, 552~555.
- Cao Jian, Hu Wenzuan, Yao Suping, Zhang Yijie, Wang Xulong, Zhang Yueqian, Huang Zhixi. 2007#. Carbon, oxygen and strontium isotopic compositions of the calcite veins and hydrocarbon migration in the Carboniferous—Permian of Junggar Basin. Journal of Sedimentology, 37(5): 722~729.
- Cao Jian, Hu Wenzuan, Yao Suping, Zhang Yijie, Wang Xulong, Zhang Yueqian, Tang Yong, Shi Xinyu. 2007&. Research on new indicators of inorganic geochemistry for trace oil migration in the Junggar Basin. Science in China (D: Earth Science), 25(10): 1358~1369.
- Cobbold P, Zanella A, Rodrigues N. 2013. Bedding-parallel fibrous veins: worldwide occurrence and possible significance in terms of fluid overpressure, hydrocarbon generation and mineralization. Marine and Petroleum Geology, 43: 1~20.
- Coplen T B, Kendall C, Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples. Nature, 302: 236~238.
- Curtis C D, Coleman M L, Love L G. 1986. Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50: 2321~2334.
- Dong Fuxiang, Liu Li, Ma Yanping. 2004&. Carbon and oxygen isotope study of calcite cement in sandstone reservoir of the lower member of shahejie formation in Dagang Beach area. Petroleum Geology, 26(6): 590~593.
- Du Jinhu, Zhou Xinyuan, Li Qiming, Wu Guanghui, Pan Wenqing Yang Tao. 2011. Characteristics and controlling factors of the large carbonate petroleum province in the Tarim Basin, NW China. Petroleum Exploration & Development, 38(6): 652~661.
- Emery D and Robinson A. 1993. Inorganic Geochemistry Application Isotope Troleum Geology. London: Blackwell Scientific Publications.
- Feng Dongjun, Hu Zongquan, Gao Bo, Peng Yongmin, Du Wei. 2016&. Analysis of shale gas accumulation conditions of Wufeng Formation—Longmaxi Formation in southeastern Sichuan Basin. Geological Review, 62(6): 1521~1532.
- Gao Jian. 2018&. Paleotemperature, pressure and paleofluid genesis of shale fracture veins of Wufeng—Longmaxi Formation in eastern Chongqing. Tutor: He Sheng. Ph. D. Dissertation. China University of Geosciences.
- Gigoux M, Brigaud B, Pagel M, Delpech G, Guerrot C, Augé T, Negré P. 2016. Genetic constraints on world-class carbonate- and siliciclastic-hosted stratabound fluorite deposits in Burgundy (France) inferred from mineral paragenetic sequence and fluid inclusion studies. Ore Geology Review, 72: 940~962.
- Han Chao, Wu Mingwei, Pei Wen, Kong Xiangxin, Jiang Zaixing, Gao Lihua, Han Zuozhen. 2017&. Characteristics of black shale reservoirs in Wufeng Formation—Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin. Journal of China University of Petroleum, Natural Science Edition, 41(3): 14~22.
- Huang Jinliang, Zou Cai, Li Jianzhong, Dong Dazhong, Wang Shejiao, Wang Shiqian, Wang Yuman, Li Denghua. 2012&. Formation conditions and favorable areas of shale gas in the Longmaxi Formation of the Silurian Formation in the southern Sichuan Basin. Journal of China Coal Society, 37(5): 782~787.
- Hu Wenxuan, Kang Xun, Cao Jian, Wang Xiaolin, Fu Bin, Wu Haiguang. 2018. Thermochemical oxidation of methane induced by high-valence metal oxides in a sedimentary basin. Nature communication, 9(1): 1~11.
- Hu Z, Huang S, Wang C, Zou M, Sun W. 2009. Application of strontium isotope geochemistry to the oil and gas reservoir diagenesis research. Contrib. Geol. Miner. Resour. Res., 24(2): 160~165.
- Huang Sijing. 1997&. Carbon and strontium isotopes of Late Paleozoic marine carbonate rocks in the Upper Yangtze Platform. Chinese Journal of Geology, 71(1): 45~53.
- Irwin H, Curtis C D, Coleman M. 1997. Isotopic evidence for the source of diagenetic carbonates from eddies—ingburial for ganic-rich sediments. Nature, 26: 209~213.
- Jrgen J. 1988. Carbon and oxygen isotopic studies of the chalk reservoir in the Skjold oilfield, Danish North Sea, implications for diagenesis. Chemical Geology, 73: 97~107.
- Korte C, Jasper T, Kozur H W, Veizer J. 2006. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of Permian sea-water. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 240: 89~107.
- Korte C, Kozur H W, Joachimski M M, Strauss H, Veizer J, Schwark L. 2004. Carbon, sulfur, oxygen and strontium isotope records, organic geochemistry and biostratigraphy across the Permian/Triassic boundary in Abadeh, Iran. Int. J. Earth Sci., 93: 565~581.
- Li Zhongxiong, Guan Shiping. 2001&. Silurian sedimentary cycles and the characteristics of strontium, carbon and oxygen isotopes in the Ninglang Lake area on the western margin of the Yangtze Platform.

- Journal of Palaeogeography, 3(4): 69~76.
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin. 1984. Elemental Geochemistry. Beijing: Science Press.
- Liu Li, Sun Xiaoming, Dong Fuxiang, Ma Feng, Ma Yanping. 2004&. Geochemistry and inclusion characteristics of calcite veins in the lower part of Shahejie Formation in Dagang Beach area: a case study of Gangshen 67 well. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 34(1): 49~54.
- Luan Guoqiang, Dong C M, Karem A. 2019. Origin of bedding-parallel fibrous calcite veins in lacustrine black shale: a case study from Dongying Depression, Bohai Bay Basin. Marine and Petroleum Geology, 102: 83~885.
- Palmer M R, Edmond J M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean. Earth Planet Science Letter, 92: 11~26.
- Pan Tao, Zhu Lei, Wang Yadong, Li Xiaomeng. 2016&. Organic matter characteristics of Longmaxi Formation in southern Sichuan and its influence on shale gas enrichment. Journal of Geological University of China, 22: 344~349.
- Sun Chao, Yao Suping, Li Jinning, Liu Biao. 2016&. Characteristics of shale oil reservoirs in Dongying sag. Geological Review, 62(6): 1497~1510.
- Tian Jingchun, Zheng Yunfu. 1995&. The revolution of the isotopic composition of strontium in the Permian paleo-ocean in south China. Acta Sedimentologica Sinica, 13: 125~130.
- Tang Xin. 2018&. Structural control of shale gas reservoir formation in Longmaxi formation, south Sichuan. Tutor: Zhu Yanming. Ph. D. Dissertation. China University of Mining and Technology.
- Wang Darui, Zhang Yinghong. 2001&. Study on the genesis of carbonate cement in the igneous metamorphic belt of Bohai Bay oil and gas area. Petroleum Exploration and Development, 28(2): 40~42.
- Wang Long, Wu Hai, Zhang Rui, Li Changwei. 2018&. Characteristics and sedimentary models of carbonate platforms—also on the sedimentary patterns of the Cambrian Land surface-submerged platform in the North China Platform. Geological Review, 64(1): 62~76.
- Wignall P B, Hallam A. 1992. Anoxia as a cause of the Permian/Triassic mass extinction: facies evidence from northern Italy and the western United States. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol, 93: 21~46.
- Xie Xiong, Ye Maosong, Xu Changgui, Du Xiaofeng, Du Xuebin. 2018&. Characteristics and genesis of high-quality reservoirs in the Jizhong depression, Bohai Bay basin. Earth Science, 43(10): 3526~3539.
- Zhai Guangming. 1989&. China Petroleum Geology (Vol. 10). Beijing: Petroleum Industry Press.
- Zhang Tingshan, Yu Jianhua, Bian Lizeng, S Kershaw, Chen Xiaohui, Lan Guangzhi, Wan Yun. 1998&. Sr and carbon and oxygen isotopic evolution of the Silurian system in the north and south margin of the Sichuan Basin and its geological significance. Lithofacies and Paleogeography, 18(3): 41~49.
- Zhang Shuichang, Zhu Guangyou. 2006&. Characteristics and exploration potential of marine natural gas accumulation in Sichuan Basin. Editorial office of Acta Petrolei Sinica, 27(5): 1~8.
- Zhang Peng, Zhang Jinchuan, Huang Yuqi, Lu Yannan, Yan Feifei, Deng Ende. 2015&. Analysis of shale gas accumulation conditions of the Upper Ordovician Wufeng Formation—Lower Silurian Longmaxi Formation in Northwestern Yunnan. Geological Review, 61(01): 155~162.
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang. 2016&. Summary of the migration and precipitation mechanism of lead and zinc in ore-forming fluids of carbonate-type lead-zinc deposits. Geological Review, 62(1): 187~201.
- Zhao Wenzhi, Shen Anjiang, pan Wenqing. 2013. Carbonate karst reservoir type research and its guiding significance for exploration—Taking Tarim Basin as an example. Acta Petrologica Sinica, 29(9): 3213~3222.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Ma Yongsheng, Dai Jinxing, Li Jian. 2006. Natural gas characteristics and gas sources in Sichuan Basin. Geoscience Front, 13(2): 234~248.
- Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Yuman, Li Xinjing, Jin Liangliang, Wang Shufang, Guan Quanzhong, Zhang Chenchen, Wang Hongyan, Liu Honglin, Bai Wenhua, Liang Feng, Yan Wen, Zhao Qun, Liu Dexun, Yang Zhi, Liang Pingping, Sun Shasha, Qiu Zhen. 2015&. Characteristics, challenges and prospects of China's shale gas. Petroleum Exploration and Development, 42(6): 689~701.

Genesis, diagenetic model and geological significance of calcite veins in organic-rich shale: a case study of the Longmaxi Formation, southern Sichuan basin, China

WU Anbin^{1, 2)}, ZHANG Jingkun³⁾, WANG Jingling^{1, 2)}, LUO Jiaguo^{1, 2)}, LUO Qun^{1, 2)}, JIANG Zhenxue^{1, 2)}

- 1) State Key Laboratory of Petroleum Resource and exploration, Beijing, 102249;
- 2) Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing, 102249;
- 3) School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjin, Jiangshu, 210023

Objectives: With abundant occurrence in organic-rich shales, calcite veins carry important information about hydrocarbon migration and accumulation. This study aims to elaborate their formation process, reveal the behind mechanism, and further reconstruct the hydrocarbon migration and accumulation history, with a case study in the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Southern Sichuan Basin, China.

Methods: The origin of calcite veins is analyzed by microlithofacies identification, cathodoluminescence

observation, in-situ micro-electron probe analysis, isotope geochemistry characterization and fluid inclusion measurement, accompanied by discussion on dynamic evolution of diagenetic fluids and its geological significance to shale gas exploration and exploitation based on understanding of the overall geological background.

Results: There are mainly three generations of calcite veins, denoted as Cal-1, Cal-2 and Cal-3, respectively. Specifically, Cal-1 is featured by its growth in the vicinity of surrounding rocks or independent growth, abundance in Fe, Mg, and Al and deficiency in Mn, its $\delta^{13}\text{C}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of 0. 06‰ to 4. 53‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of -13. 21‰ to -10. 79‰, and strontium isotope range of 0. 719366 to 0. 719689. In comparison, Cal-2 is characterized by its abundance in Fe, Mg, Mn and Al, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of -6. 93‰ to -0. 08‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of -13. 28‰ to -10. 05‰, and strontium isotope range of 0. 719378 to 0. 720688. Cal-3 is featured by its growth far away from the surrounding rocks, abundance in Fe, Mg, and Mn and deficiency in Al, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of -19. 00‰ to -12. 64‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V}-\text{PDB}}$ range of -9. 08‰ to -6. 65‰, and strontium isotope range of 0. 719855 to 0. 721342.

Conclusions: Cal-1 is formed in the syngenetic to pene-syngenetic stage as product of microbial reduction; Cal-2 is formed in the eogenetic stage as product of organic matter decarboxylation; and Cal-3 is formed in the telogenetic stage as product of methane thermal oxidation. Through above investigation into origin and fluid source of these three generations of calcite veins, their diagenetic evolution models are built in conjunction with knowledge on the thermal evolution history. In general, presence of these calcite veins improves shale reservoir performance, and thus is conducive to exploration and exploitation of shale gas.

Keywords: organic-rich shale; fluid source; diagenetic evolution; micro-area elements; carbon, oxygen and strontium isotopes; the Longmaxi Formation

Acknowledgements: The experts who participated in this project put forward valuable suggestions for this study, and the editorial teachers and reviewers put forward constructive suggestions for the paper, Thank for all

First author: WU Anbin, male, born in 1992, postgraduate, major in petroleum geology engineering; Email: 1353256525@ qq. com

Corresponding author: LUO Qun, male, born in 1963, professor. mainly engaged in the research of hydrocarbon accumulation and evaluation; Email: luoqun 2002@ 263. net

Manuscript received on: 2019-06-23; Accepted on: 2019-09-16; Edited by: LIU Zhiqiang

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2020. 01. 006