

文章编号:1672-9854(2010)-01-0055-06

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

刘丽红,黄思静,王春连,黄可可,佟宏鹏,钟倩倩

(成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,沉积地质研究院)



刘丽红

摘要 对塔河油田奥陶系碳酸盐岩中方解石胶结物的阴极发光性和微量元素构成研究发现,一些与大气水成岩环境有关的方解石胶结物显示出亮、暗相间阴极发光环带,微量元素含量与阴极发光环带之间具有良好的对应关系,亮带具有较高的 Mn、Fe 含量,暗带则具有较高的 Sr、Na 含量,显示方解石胶结过程中大气水作用强度的变化。这些碳酸盐矿物的阴极发光环带受元素构成变化控制,并反映成岩流体中元素含量的变化和/或结晶速率的变化,这在一定程度上与大气水环境相对开放的成岩条件有关。相对晚期的环带发光较亮,并具有较高的 Mn 和较低的 Sr、Na 含量,显示与加里东—海西期构造运动有关的古岩溶过程中大气水作用逐渐加强的总体成岩趋势。

关键词 塔河油田;奥陶系;微量元素;碳酸盐岩胶结物;成岩作用;成岩特征

中图分类号:TE125.1 **文献标识码**:A

刘丽红 1982年生,成都理工大学沉积地质研究院在读硕士研究生。通讯地址:610059 四川省成都市二仙桥东三路1号

阴极发光分析是沉积学的重要研究手段之一,已在碳酸盐沉积学(包括碎屑岩的碳酸盐胶结物研究)中得到了广泛的应用。电子探针等高精度的分析技术可以定量测量具有发光的碳酸盐矿物中微量元素的含量,这为研究碳酸盐成岩事件及判断成岩流体性质提供了重要依据。同时对碳酸盐矿物来说,有关Mn作为激活剂、Fe作为猝灭剂的阴极发光原理^[1-3]也为人们所普遍接受。有关碳酸盐胶结物阴极发光环带的形成机理,前人也作了大量研究。如Ebers等^[4]对美国新泽西州Mascot—Jefferson铅锌矿床白云石环带的研究,获得了与铅锌矿物化时间有关的白云石的沉淀时间,后来David等^[5]对Pb和Zn作为阴极发光感光剂的研究,以及Mn、Fe作为阴极发光激活剂和猝灭剂的最低含量的研究, Jones^[6]对英属西印度群岛Cayman组环带状白云石胶结物的研究, Jin等^[7]对含油环带状方解石在油气幕式成藏中应用的研究,黄思静等^[8]对四川盆地东北部三

叠系飞仙关组碳酸盐岩阴极发光特征与成岩作用关系的研究等都有较深入的分析成果。本文试图从塔河油田碳酸盐岩的阴极发光分析,结合与之有关的Sr、Na、Mn、Fe元素分析,讨论方解石胶结物的阴极发光环带与其微量元素构成的关系,并探讨环带的形成机制。

1 地质背景

塔河油田位于天山南麓,塔克拉玛干沙漠北缘的戈壁荒漠地区,地处新疆维吾尔自治区的库车县和轮台县境内,构造位置为塔里木盆地北部沙雅隆起中段阿克库勒凸起西部(图1),面积约3 200 km²。它发现于1990年,是我国发现的第一个陆上古生代海相大油田。塔河油田可分为九个开发区,目前塔河油田奥陶系油藏主要分布在一、二、三、四、六、七区。这些开发区均获得了高产油气产能,在其外围有的地区也获得了高产油气流,目前的井控含油气

收稿日期:2009-03-23

基金项目:本文受国家自然科学基金项目(批准号:40839908和40672072)资助

面积约 1 800 km², 显示出塔河油田所处的阿克库勒凸起西南斜坡奥陶系呈大面积连片含油特征, 具有极大的油气勘探开发潜力。截至 2004 年底, 塔河油田累积探明石油地质储量 52 567×10⁴t, 其中奥陶系有 50 058×10⁴ t, 占 95.23%^[9]。



图 1 塔河油田地理位置

2 研究方法 with 结果

2.1 研究方法

本研究中的样品采自塔里木盆地北部塔河油田的 S1、S2 和 S8 井, 样品主要分布于奥陶系的一间房组和良里塔格组, 目前埋藏深度在 5 477~6 432 m 之间。样品与加里东—海西期不整合面的深度差异在 7.8~31.6 m 之间, 因而它们都不同程度地受到与加里东—海西期构造抬升有关的古喀斯特过程中大气水作用的影响。在对样品进行薄片鉴定(包括茜素红和铁氰化钾染色分析以及铸体薄片分析)的基础上, 利用成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室的 CL8200MK5 阴极发光仪(配以 Leica 偏光显微镜)进行阴极发光分析, 测试条件选择束电压 15 kV、束电流 300 μA, 同时考虑到样品的可对照性, 对所有样品都采用了相同的测试条件。电子探针分析由成都地质矿产研究所完成, 分析仪器为 JCA-733 超级电子探针仪, 元素定量检测限为 5×10⁻⁴~1×10⁻⁵。图 2 提供了本文涉及样品的阴极发光特征照片, 同时给出了相应透射光照片以及进行了电子探针元素分析的测点部位。

2.2 方解石胶结物的阴极发光特征

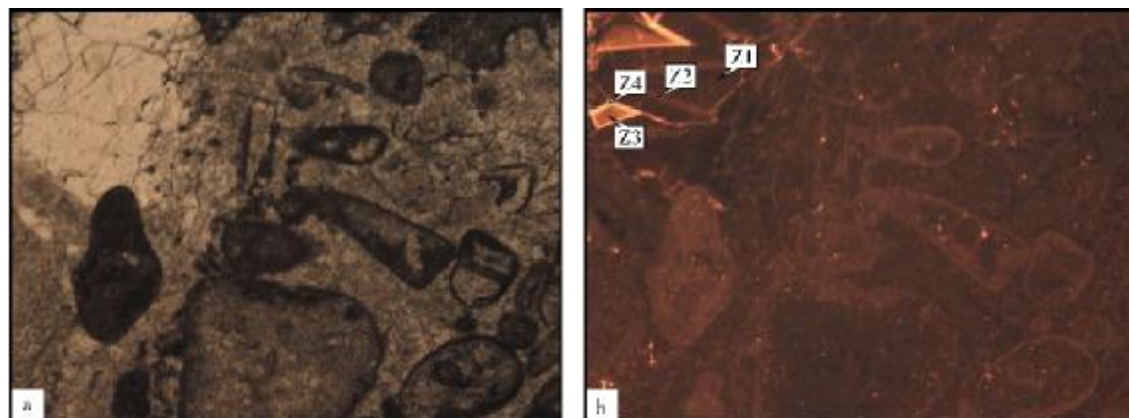
碳酸盐岩中方解石胶结物的结构与微量元素构

成是成岩作用研究中反演成岩流体性质(如温度、压力、P_{CO2}、pH 值、离子构成和体系的封闭与开放等)的重要手段。本文研究的方解石以粗粒亮晶、嵌晶胶结物为主, 主要出现在较大的晶间孔隙、溶蚀孔隙、溶蚀缝及裂隙中靠孔隙壁一侧, 同时晶体自形程度较好, 晶体较大(图 2), 通常可识别出 4~5 期具不同阴极发光强度的环带, 即极强、强、中等、弱和极弱。方解石晶体的环带厚度不等(图 2), 大致变化在 0.003~0.025 mm 之间, 环带都具有方解石菱形自形晶的轮廓, 直到与周围晶体竞争生长空间时才会发生变形。这时, 空间的局限控制了晶体的生长, 并形成不规则的晶体形态。阴极发光分析显示, 大部分样品(如图 2b、2d)中作为海相沉积成因的粒屑组分、微晶基质和早期的海相胶结物都不发光或具有较弱的阴极发光, 显示出低锰的海相沉积碳酸盐矿物的特征, 而后期充填的斑块状粗晶方解石胶结物具有橙红色的多期环带状的阴极发光, 显示相对复杂的成岩历史。

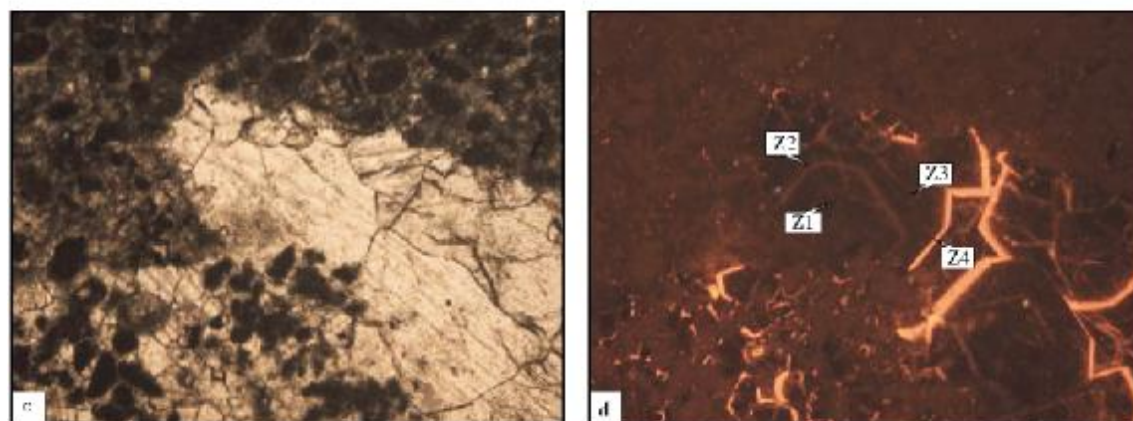
总体上说, 相对晚期形成的方解石胶结物发光最强, 以橙红色亮边的形式出现。另外, 与不整合面距离也在一定程度上控制了碳酸盐矿物的阴极发光性。一些距不整合面很近的样品(如图 2f 的样品距离不整合面不到 8 m), 由于受古岩溶过程大气淡水作用的强烈影响, 因而整个薄片都显示出极强的橙红色阴极发光, 同时后期充填的方解石胶结物也具有更强的多期阴极发光环带。

2.3 微量元素特征

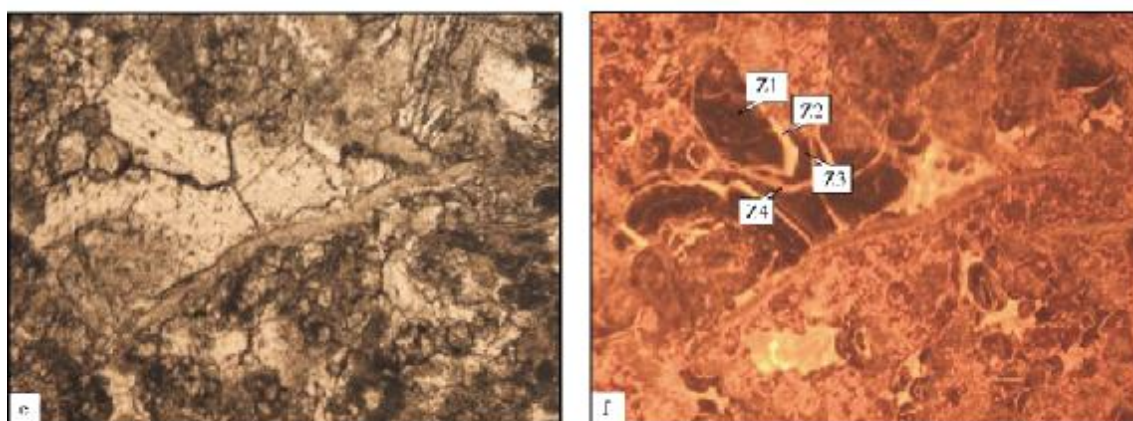
地球化学分析测试结果不但能反映沉积物的沉积历史, 也能反映沉积期后的流体改造的过程。本研究中对各周期性发光的环边胶结物分别进行了微量元素分析, 表 1 列出了由电子探针分析仪测试的具不同阴极发光性的各环带的 Sr、Na、Mn、Fe 微量元素质量分数, 显示不发光或具有较暗阴极发光的环带(Z1、Z2)具有较低的 Mn、Fe 质量分数, 但具有较高的 Sr、Na 质量分数; 而发亮光的环带(Z3、Z4)则具有较高的 Mn、Fe 质量分数和较低的 Sr、Na 质量分数(图 3, 表 1)。图 3 可以看出, 随着方解石胶结物阴极发光强度的增强, Sr、Na 质量分数呈逐渐降低的趋势, 而 Mn 质量分数逐渐增加, 这与逐渐增强的大气水成岩作用有关, 同时受晶体生长速率的控制。



一间房组, S1井, 6341.4m, 距不整合面22.4m。(a)单偏光, (b)阴极发光



一间房组, S2井, 6350.6m, 距不整合面31.6m。(c)单偏光, (d)阴极发光



良里塔格组, S8井, 5477.8m, 距不整合面7.8m。(e)单偏光, (f)阴极发光

图2 塔河油田奥陶系碳酸盐胶结物薄片显微照片及其阴极发光照片

除距不整合面很近的图2f照片整体具有很强的橙红色阴极发光以外,各照片中作为海相沉积成因的粒屑组分、微晶基质和早期的海相胶结物都不发光或具较弱的阴极发光,但斑块状粗晶方解石胶结物具有橙红色的多期环带状的阴极发光特征

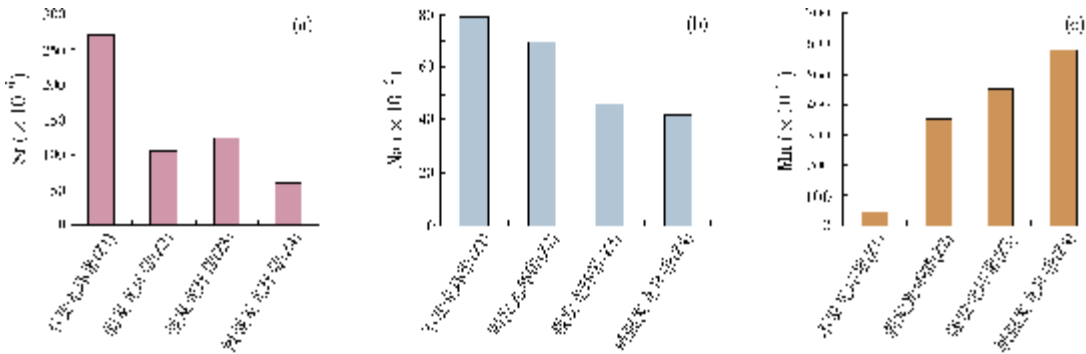


图 3 塔河油田奥陶系碳酸盐岩的方解石胶结物阴极发光强度与微量元素含量关系直方图

表 1 塔河油田奥陶系碳酸盐岩方解石胶结物阴极发光强度同微量元素质量分数的关系

阴极发光环带	Sr质量分数($\times 10^{-6}$)				Na质量分数($\times 10^{-6}$)			
	照片 b	照片 d	照片 f	平均值	照片 b	照片 d	照片 f	平均值
不发光环带(Z1)	431.25	295.96	84.56	270.59	133.55	14.84	89.03	79.14
弱发光环带(Z2)	109.93	126.84	76.10	104.29	22.26	37.10	148.39	69.25
强发光环带(Z3)	194.49	119.38	59.19	124.35	20.13	22.26	96.45	46.28
极强发光环带(Z4)	50.74	59.19	67.64	59.19	14.84	14.84	96.45	42.04
阴极发光环带	Mn质量分数($\times 10^{-6}$)				Fe质量分数($\times 10^{-6}$)			
	照片 b	照片 d	照片 f	平均值	照片 b	照片 d	照片 f	平均值
不发光环带(Z1)	38.72	85.19	23.23	46.05	217.65	108.82	7.77	111.41
弱发光环带(Z2)	85.19	131.66	69.70	351.09	202.1	108.82	108.82	139.91
强发光环带(Z3)	278.8	232.33	836.41	449.18	31.09	178.78	171.01	126.96
极强发光环带(Z4)	294.29	611.82	828.66	578.26	0	233.19	202.10	145.09

注:照片 b、d、f 及相应的发光环带编号与图 2 中的相应编号一致。

3 讨论

3.1 碳酸盐阴极发光控制机理

前人研究^[10]结果表明,碳酸盐矿物相的阴极发光性主要受其晶格中 Fe、Mn 质量分数的控制,Mn 是最常见的发光激活剂,而 Fe 则是最重要的猝灭剂。碳酸盐矿物阴极发光的有无,首先取决于矿物晶格中是否存在大于致发光质量分数下限的 Mn。如果碳酸盐矿物具有阴极发光,毫无疑问,矿物晶格中应含有 Mn 的质量分数大于 $(15\sim 80)\times 10^{-6}$ ^[11]。当碳酸盐晶格中 Fe 的质量分数大于 200×10^{-6} 时,便将影响碳酸盐矿物的阴极发光^[2]。当 Fe 的质量分数达到 $10\,000\times 10^{-6}$ 时,便开始猝灭阴极发光,当质量分数达 $15\,000\times 10^{-6}$ 时,便将使碳酸盐矿物的阴极发光完全猝灭,此时,不管激活剂 Mn 的质量分数多高,都将使碳酸盐矿物不具任何阴极发光。因此,如

果一碳酸盐矿物不具阴极发光,则原因应有两个:(1)矿物晶格中 Mn 的质量分数小于 $(15\sim 80)\times 10^{-6}$;(2)矿物晶格中 Fe 的质量分数大于 $15\,000\times 10^{-6}$ 。在这两个条件中,只要满足其中任意一个,矿物都不具阴极发光^[11]。

本研究中大多数样品的 Fe 的质量分数都小于 200×10^{-6} ,只有个别样品的质量分数略高于 200×10^{-6} ,因此其含量对碳酸盐阴极发光影响不大。相反,Mn 的质量分数大多在 40×10^{-6} 以上,因此其质量分数是造成方解石胶结物阴极发光的重要因素。从图 3c 中可以看出,碳酸盐胶结物的阴极发光强度随着 Mn 质量分数的增加不断增强。其中,原始海相碳酸盐沉积物的 Mn 的质量分数都小于 50×10^{-6} ,因此,其不发光,或发光较弱。而次生加大的方解石环边中 Mn 的质量分数都在 300×10^{-6} 以上,具有强到极强的橙红色阴极发光。因此,本研究中 Mn 的质量分数是造成阴极发光环带的重要因素。

3.2 不同阴极发光环带中微量元素构成的控制因素

3.2.1 原始海相碳酸盐矿物的微量元素构成与阴极发光的关系

一种元素在矿物中的含量主要取决于该元素在沉淀溶液中的浓度及动力学效应^[11]。现代海水及淡水中几种元素含量如表 2 所示。可以看出,海水中 Mn、Fe 质量分数极低,分别为它们在淡水中的 1/50

和 1/197,而 Sr、Na 在海水中质量分数远大于其在大气淡水中的质量分数。由于碳酸盐的沉淀作用强烈依赖于生物,而现代大多数无脊椎动物均生活在温暖的浅海中,因此从中直接沉淀的,与海水达到平衡的沉淀物中具有较高的 Sr、Na 质量分数,而具有较低的 Mn、Fe 质量分数,其中 Mn 质量分数大大低于致发光的下限,这是海相沉积成因的粒屑组分、微晶基质和早期的海相胶结物都不具阴极发光的原因(图 2a,2b,2c,2d)。

表 2 元素 Sr、Na、Mn、Fe、Mg、Ca 在现代海水及大气淡水中的质量分数以及在 CaCO₃ 中的分配系数

元 素	Sr	Na	Mn	Fe	Mg	Ca
质量分数 ^[12]						
海 水	8.1	10763	0.0004	0.0034	1290	411
($\times 10^{-6}$) 大气淡水	0.09	45	0.02	0.67	4.1	15
CaCO ₃ 中分配系数 ^[13]	0.055~0.27	(20~30) $\times 10^{-6}$	5.4~1700	1~20	0.02~0.06	—

3.2.2 化学动力学效应对碳酸盐中微量元素构成的影响及相应的阴极发光性

Mg、Sr、Na、Mn、Fe 等元素在 CaCO₃ 的分配系数如表 2 所示,从表中可以看出,Sr、Na、Mg 的分配系数变化范围较小,而 Mn 和 Fe 的分配系数变化范围较大,尤其是 Mn,变化范围从 5.4~1 700,而 Fe 也在 1~20 之间,这会使得从 Mn、Fe 质量分数类似的流体中沉淀的、但沉淀速率和沉淀方式不同的碳酸盐矿物具有不同的 Mn、Fe 质量分数。如成岩过程中通过溶解—再沉淀方式实现的新生变形作用,是一种相对缓慢的过程,Mn、Fe 在方解石中的分配系数可不同程度地提高。与之相反,温暖浅海中由化学或生物化学作用导致的 CaCO₃ 的直接沉淀过程,其速率较快,因而分配系数可大大降低,这是造成原始海相碳酸盐矿物中 Mn、Fe 质量分数低的另一重要原因。

3.2.3 大气水成岩作用对微量元素构成的影响及相应的阴极发光性

塔河油田奥陶系碳酸盐岩分别在加里东中、晚期和海西早期以及海西晚期发生了几次大规模的岩溶作用,形成岩溶型储层^[3],因而大气水成岩作用对碳酸盐储层具有重要影响。原始海相碳酸盐沉积过程会与周围的海水发生微量元素的交换,使其在一定程度上具有海水的元素组成特征,当这种碳酸盐矿物暴露于大气淡水中时会部分或全部溶解,并且与大气水交换微量元素和稳定同位素,然后作为成

岩低镁方解石沉淀下来。因此成岩低镁方解石具有与大气水相平衡的微量元素构成。而这种大气水通常比海水含有更少的 Sr、Na、Mg,更多的 Mn 和 Fe 质量分数,因此这个过程会导致成岩低镁方解石中 Sr、Na 质量分数的降低,Mn、Fe 质量分数的增加。当发生成岩蚀变的碳酸盐矿物中 Mn 质量分数大于 $(15\sim 80)\times 10^{-6}$,Fe 质量分数大于 200×10^{-6} 时,便显示不同强度的阴极发光。海相和非海相的交替影响会出现亮、暗相间的阴极发光环带。Mg 的质量分数可以增加也可以降低,这取决于原始矿物相是高镁方解石,低镁方解石还是文石。成岩低镁方解石的组成直接决定于水岩比的变化,较高的水岩比代表开放的成岩系统或不断地沉淀溶解过程。因此,成岩低镁方解石与相邻的成岩大气水达到了化学平衡。相反,较低的水岩比代表相对封闭的成岩系统,或较少的沉淀溶解过程,在这种情况下,所沉淀的成岩低镁方解石没有与相邻的成岩大气水达到平衡^[13]。本文中大部分阴极发光都表现出亮带具较高的 Mg,而暗带具较低的 Mg 质量分数,说明代表一种相对开放的大气水环境。

4 结 论

(1)塔河油田奥陶系经历了加里东—海西期的构造抬升,碳酸盐胶结物具有独特的亮暗相间阴极发光环带和相应的微量元素构成,这是大气水成岩环境的特征之一;

(2)方解石胶结物的阴极发光环带与其 Sr、Na、Mn、Fe 质量分数与之间具有良好的对应关系,亮带具有较高的 Mn、Fe 质量分数,暗带则具有较高的 Sr、Na 质量分数,其受控制因素主要是流体中元素浓度变化和化学动力学效应,因而环带的形成与相对开放的成岩环境有关,这也是大气水成岩环境的特征之一;

(3)总体上说,塔河油田奥陶系碳酸盐岩方解石胶结物的晚期环带相对较亮,并具有较高的 Mn 和较低 Sr、Na 质量分数,显示出大气水成岩作用逐渐加强的总体成岩趋势,这可能与加里东—海西期的构造抬升速率有关。

参考文献

- [1] Pierson B J. The control of cathodoluminescence in dolomite by iron and manganese[J]. *Sedimentology*, 1981, 28(5): 601–610.
- [2] Ten-Have A H M, Heijnen W. Cathodoluminescence activation and zonation in carbonate rocks: An experimental approach[J]. *Geologie en Mijnbouw*, 1985, 64(3): 297–310.
- [3] 黄思静. 碳酸盐矿物的阴极发光性与其 Fe、Mn 含量的关系[J]. *矿物岩石*, 1992, 12(4): 74–79.
- [4] Ebers M L, Kopp O C. Cathodoluminescent microstratigraphy in gangue dolomite, the Mascot-Jefferson City District [J]. *Tennessee, Econ Geol*, 1979, 74(4): 908–918.
- [5] Budd D A, Hammes U, Ward W B. Cathodoluminescence in calcite cements: New insights on Pb and Zn sensitizing, Mn activation, and Fe quenching at low trace-element concentrations[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2000, 70(1): 217–226.
- [6] Jones B. Petrography and significance of zoned dolomite cements from the Cayman Formation (Miocene) of Cayman Brac, British West Indies[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2004, 74(1): 95–109.
- [7] Jun Z, Cao J, Hu W, et al. Episodic petroleum fluid migration in fault zones of the northwestern Junggar Basin (northwest China): Evidence from hydrocarbon-bearing zoned calcite cement[J]. *AAPG Bulletin*, 2008, 92(9): 1225–1243.
- [8] 黄思静, Qing Hairuo, 胡作维, 等. 川东三叠系飞仙关组碳酸盐岩的阴极发光特征与成岩作用[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2008, 33(1): 26–34.
- [9] 康玉柱. 中国海相油气田勘探实例之四: 塔里木盆地塔河油田的发现与勘探[J]. *海相油气地质*, 2005, 10(4): 31–38.
- [10] Long J V P, Agrell S O. The cathodoluminescence of minerals in thin section[J]. *Miner Mag*, 1965, 34: 318–326.
- [11] 黄思静. 海相碳酸盐矿物的阴极发光性与其成岩蚀变的关系. *岩相古地理*, 1990, (4): 9–15.
- [12] Livingstone D A. Chemical composition of rivers and lakes[G] // *Data of Geochemistry*. USGS Prof Papers 440G, 1963: 41–44.
- [13] Brand U, Veizer J. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: Trace elements[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1980, 50(4): 1219–1236.

编辑:金顺爱

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

Liu Lihong, Huang Sijing, Wang Chunlian, Huang Keke,
Tong Hongpeng, Zhong Qianqian

Abstract: The study of Ordovician carbonate rock from Tahe Oil Field indicates that some of calcite cements related with meteoric diagenetic environment show bright-and-weak luminescence zones and the concentration of Sr, Na, Mn and Fe elements has a good corresponding relationship with luminescence zones. That is, bright luminescence zone has high concentration of Mn and Fe and low concentration of Sr and Na while weak luminescence zone has high concentration of Sr and Na and low concentration of Mn and Fe, which implies the effect of meteoric fresh water to calcite cementation. The luminescence zones are controlled by different element textures and they reveal the change of element concentration within diagenetic fluid and the crystallization rate of calcite. It is suggested that this instance is related, in some extent, with the open fluid condition in meteoric diagenetic environment. In general, the late-stage zones of calcite cement show relative bright luminescence with relative high concentration of Mn and relative low concentration of Sr and Na, which reveals the increasing meteoric diagenesis during palaeokarst process related with Caledonian-Hercynian tectonic movement.

Key words: Ordovician; Calcite cement; Trace element; Cathodoluminescence; Diagenesis; Tahe Oil Field

Liu Lihong: female, Master degree in progress at Sedimentary Geology Institute, Chengdu University of Technology. Add: State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, 1 Dongsan Rd., Chengdu, 610059 China