

## 二元同位素测温技术 及其在白云岩储层成因研究中的应用 ——以塔里木盆地中下寒武统为例

郑剑锋<sup>1,2</sup>, 李晋<sup>3</sup>, 季汉成<sup>3</sup>, 黄理力<sup>1,2</sup>, 胡安平<sup>1,2</sup>, 马明璇<sup>3</sup>

(1 中国石油杭州地质研究院; 2 中国石油天然气集团公司碳酸盐岩储层重点实验室)

(3 中国石油大学(北京)地球科学学院)

**摘要** 作为近年来新兴的实验技术,二元同位素(D47)测温技术已被应用于碳酸盐岩成岩环境的研究中。简要介绍了二元同位素测温技术的原理及应用方法,并以塔里木盆地中下寒武统白云岩为例,优选11块样品,测试其D47值和白云石的碳氧同位素,并计算出样品的成岩温度和古流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。综合分析认为:样品中,颗粒白云岩形成于低温准共生—浅埋藏环境,成岩流体为海水;细晶白云岩为深埋藏成岩环境中原岩受到了高温重结晶作用的改造,成岩流体为地下热卤水;孔缝中的白云石胶结物是深埋藏成岩环境富镁热卤水沉淀作用的产物。研究证明二元同位素测温技术可以较好地恢复白云岩的成岩温度,减少储层成因的多解性,它为今后储层成因研究提供了一种新的手段和依据。

**关键词** 二元同位素; D47; 测温技术; 成岩环境; 白云岩储层; 塔里木盆地

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

### 1 引言

目前,常用的成岩温度分析方法有水-岩反应中的氧同位素交换平衡<sup>[1]</sup>和流体包裹体测温等两种。对于前者而言,尽管氧同位素是成岩温度研究的重要指标,但仅用单一的氧同位素对温度进行标定存在着缺陷,即温度的确定需要同时知道碳酸盐矿物和古水体的氧同位素组成,而古代水体中氧同位素难以给出直接和独立的证据,这就使得矿物成岩温度的精确测量具有多解性。尽管很多学者试图解决这一问题,如Schrag等<sup>[2-3]</sup>和Adkins等<sup>[4]</sup>分别依据海相沉积物中的孔隙水建立了 $\delta^{18}\text{O}$ 梯度;Shackleton<sup>[5]</sup>基于海底有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成;Dansgaard等<sup>[6]</sup>基于海平面的变化和冰川中的 $\delta^{18}\text{O}$ 来恢复古海洋中的氧同位素特征,但这些也只能解决更新世至今的古温度问题,故适用性有限。流体包裹体虽然能很好地应用于成岩环境的分析,但它也存在两个缺陷:其一是包裹体发育规模有限且辨识难度大,其二是碳酸盐基

质中很少出现流体包裹体。

近年来,国际上一种基于二元同位素(clumped isotope)的测温技术<sup>[7]</sup>被应用于碳酸盐岩的成岩环境研究中。如Ghosh等<sup>[8]</sup>2006年测得文石质鱼耳石沉淀时的温度介于2~25℃之间;Shenton等<sup>[9]</sup>2015年测得委内瑞拉二叠系Palmarito组和美国内华达州石炭系Bird Spring组母岩的温度分别为86~122℃和100~165℃,进而指出重结晶作用等的影响;Lloyd等<sup>[10]</sup>2015年测得新元古代碳同位素最大负异常期(Wonoka-Shuram Anomaly)的沉积温度为40~370℃;Ferry等<sup>[11]</sup>2011年对意大利多洛米蒂山的Latemar碳酸盐岩建隆中40~80℃成岩环境下形成的白云岩进行了研究,发现这里的流体温度和氧同位素组成与现代大洋中脊的扩散流体相似;MacDonald等<sup>[12]</sup>2015年通过对下刚果盆地阿尔布阶Pinda白云岩以及法国阿基坦盆地上侏罗统的Mano-Meillon白云岩进行研究后认为,前者形成于110℃,后者形成于90℃,并得出白云岩的成岩温度并不随着地温梯度的升高

收稿日期: 2016-10-15; 改回日期: 2017-01-26

本文受国家重大科技专项“大型油气田及煤层气开发”(2016ZX05004002)和中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“深层油气勘探开发关键技术研究”(2014E-32)联合资助

郑剑锋: 1977年生,硕士,高级工程师,从事碳酸盐岩沉积、储层方面的研究工作。通讯地址: 310023 浙江省杭州市西溪路920号; E-mail: zhengjf\_hz@petrochina.com.cn

而升高等结论。目前国内尚未见到二元同位素测温技术在碳酸盐岩研究方面的相关报道。

塔里木盆地寒武系发育巨厚的白云岩,是未来潜在的勘探领域。2012 年 ZS1 井(位置见图 1)的油气突破使得寒武系盐下白云岩领域成为近期的研究热点,

但由于井点资料少而导致储层成因不清,制约了该领域的进一步勘探。本次研究以塔里木盆地中下寒武统白云岩为例,优选了 7 口井 11 块样品,首次利用二元同位素测温技术分析了白云岩储层的成岩环境,以试图为储层成因研究提供新的实验手段和依据。

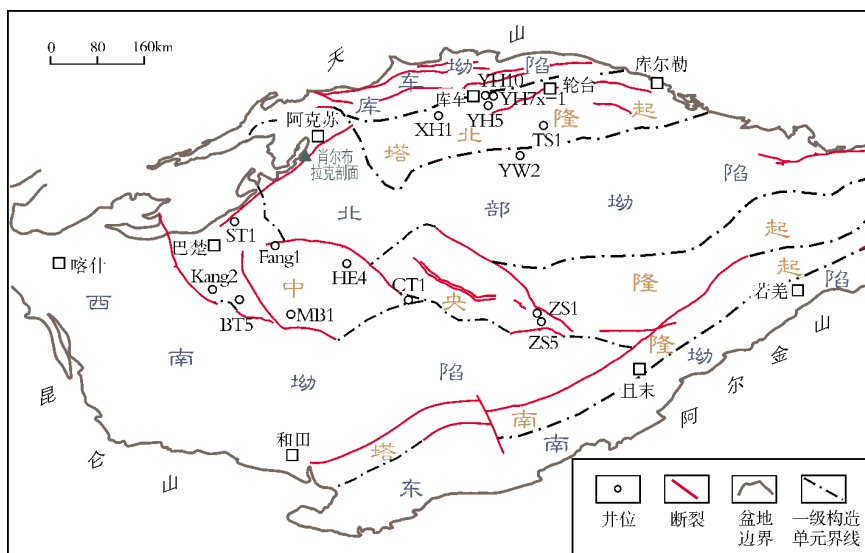


图 1 塔里木盆地揭示中下寒武统的主要井位

## 2 二元同位素测温技术原理及方法

### 2.1 技术原理

与传统同位素测定只测定一种同位素成分相比,二元同位素测定的是两种同位素键接在一起所形成的分子浓度,在碳酸盐岩中,二元同位素指的是碳酸盐矿物晶格中的 $^{13}\text{C}$ 和 $^{18}\text{O}$ 的簇状聚合物,即含有 $^{13}\text{C}$ 和 $^{18}\text{O}$ 原子的碳酸根离子官能团( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ ),因此二元同位素又被称为簇状同位素。尽管碳酸盐岩包含约 20 种不同的离子官能团<sup>[8]</sup>,但通常选用质子数为 47 的 $\text{CO}_2$ 分子( $^{47}\text{CO}_2$ )作为指标,这一方面是因为它在热平衡条件下为稳定态,另一方面则是 $^{47}\text{CO}_2$ 的丰度变化较大<sup>[13]</sup>。自然界中 $^{47}\text{CO}_2$ 包含三种形式: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,其中 $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 占质量数为 47 的同位素质量的 96%<sup>[14]</sup>。 $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$ 的浓度可以代表质量数为 47 的同位素的浓度,所以二元同位素测温技术又被称为 D47 测温技术。

二元同位素之所以能实现测温,主要是基于碳酸盐岩中含 $^{13}\text{C}$ 和 $^{18}\text{O}$ 的离子官能团形成时的能量变

化<sup>[8]</sup>。Schauble 等<sup>[15]</sup>将均相平衡定义为在热动力平衡条件下碳酸盐矿物更倾向于含有大量 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$ 的离子官能团,并给出反应方程式如下:



式中: M 为金属离子,如 Ca。该公式说明反应是在一个单独的矿物相中发生的,这意味着反应的平衡常数不会受系统内部的其他相的矿物间同位素交换的影响,也不需要知道母源水中的氧同位素组成。当温度较高时,反应的物质达到随机分布,平衡常数为 1;当温度降低时,反应的物质则倾向于形成重同位素间的化学键<sup>[16]</sup>。因此,可依据方程式分析碳酸盐矿物中原始和生成的同位素,从而可以间接反映碳酸盐矿物的成岩温度。

### 2.2 技术方法及应用

#### 2.2.1 D47 测试方法

D47 分析需要严格的、标准化的测试过程,包含样品预处理、取样称量、气体制备、去除杂质、质谱分析和校正计算等六个部分。所有的样品首先必须用

过氧化氢溶液(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)浸泡 12 小时来除去有机质,接着样品经过称重、研磨后装入试管中,并用磷酸制取 CO<sub>2</sub> 气体,然后应用冷阱原理除去 CO、H<sub>2</sub>O 等无机杂质,再通过气相色谱仪除去有机杂质,最后将气体放入质谱仪中进行质谱分析,得出 <sup>47</sup>CO<sub>2</sub>、<sup>46</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>45</sup>CO<sub>2</sub> 的丰度。最后依据 Wang 等<sup>[17]</sup>基于气体分子中同位素的多重取代热平衡实验得出的公式,将上述丰度参数代入计算,可得 D47 值,公式如下:

D47=[R47/R47'-1)-(R46/R46'-1)-(R45/R45'-1)]×1000 (2)

式中: R47、R46和R45分别为<sup>47</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>44</sup>CO<sub>2</sub>、<sup>46</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>44</sup>CO<sub>2</sub>和<sup>45</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>44</sup>CO<sub>2</sub>; R47'=2·R<sup>13</sup>·R<sup>18</sup>+2·R<sup>17</sup>·R<sup>18</sup>+ R<sup>13</sup>·(R<sup>17</sup>)<sup>2</sup>、R46'=2R<sup>18</sup>+2·R<sup>13</sup>·R<sup>17</sup>+(R<sup>17</sup>)<sup>2</sup>、R45'=R<sup>13</sup>+2·R<sup>17</sup>,其中 R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup>和R<sup>18</sup>分别为<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C、<sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O和<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O。

2.2.2 利用 D47 计算矿物成岩温度

Ghosh 等<sup>[8]</sup>通过统计耳石和无机方解石的温度与 D47 值之间的关系,认为两者具有很好的相关性(图 2),并得出经验公式。目前国际上通过 D47 计算碳酸盐矿物成岩温度的方法(公式(3))主要依据了该经验公式(系数略有修正)。

D47 = 0.0568 × (10<sup>6</sup>/T<sup>2</sup>) - 0.02 (3)

式中: T 为热力学温度(K)(K=摄氏温度(℃)+273.15)。

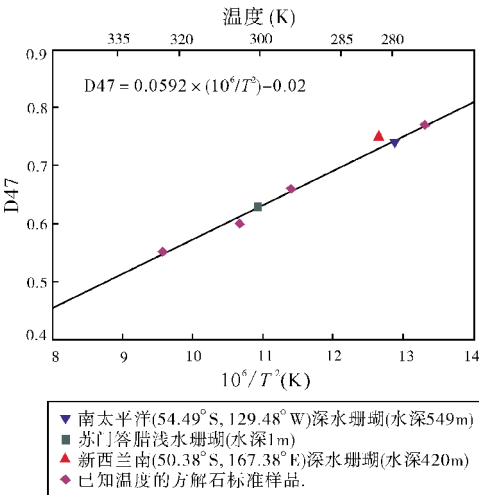


图 2 D47 值与温度之间关系图(据 Ghosh 等<sup>[8]</sup>)

上部标尺为热力学温度,与下部标尺对应的温度呈非等间距

2.2.3 利用矿物的成岩温度及 δ<sup>18</sup>O 恢复古流体的 δ<sup>18</sup>O

通常,很难直接测得成岩流体的氧同位素值。但很多学者研究认为,如果能够获得碳酸盐岩及其成

岩流体的氧同位素值,就可以计算出碳酸盐岩的成岩温度,如Friedman等<sup>[18]</sup>总结前人资料绘制了白云石和成岩流体的氧同位素值与白云岩沉淀析出时温度的函数曲线,所得出的拟合公式通常被用来模拟白云石化时的温度,公式如下:

δ<sup>18</sup>O<sub>dol</sub> - δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub> = 3.06 × (10<sup>6</sup>/T<sup>2</sup>) - 1.5 (4)

式中: δ<sup>18</sup>O<sub>dol</sub>为白云石的氧同位素值,δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>为成岩流体的氧同位素值,T为热力学温度(K)。

根据上述公式,那么,基于D47测温技术得到的碳酸盐矿物的成岩温度,再结合测得的矿物的氧同位素,就可以恢复出古流体的氧同位素。

2.2.4 利用矿物的成岩温度及古流体的δ<sup>18</sup>O分析成岩环境

在成岩过程中,一方面自然作用(如蒸发作用、浓缩作用、光合作用和相变)会引起氧元素与其同位素分布之间的重大差别<sup>[19]</sup>,因此古流体中氧同位素值可直观地反映成岩环境;另一方面成岩温度的高低取决于矿物成岩的不同阶段。

通常,同生或者准同生海水成岩环境下的温度相对较低<sup>[20]</sup>,而海水中的δ<sup>18</sup>O则取决于海水的温度和蒸发作用以及淡水的稀释作用,正常情况下δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>一般均值为0,变化范围为千分之几<sup>[19]</sup>;在强蒸发条件下,如潟湖或者萨布哈环境,δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>趋于富集;倘若海水经历过大气淡水稀释作用,δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>则趋于亏损<sup>[21-22]</sup>。Land等<sup>[23]</sup>通过对美国德克萨斯州中南部下石炭统碳酸盐岩的研究表明,埋藏成岩流体的δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>值具有较宽的变化范围,介于-20‰~12‰(SMOW)之间,但温度较大气淡水成岩环境和海水成岩环境明显要高<sup>[24]</sup>。通常埋藏卤水的δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>趋于变化范围内靠高值的一端,表现为“富集”;而大气淡水的趋于变化范围内靠低值的一端,表现为“亏损”;经过调整的海水仍然继承同生期海水的特征,表现为“正常”<sup>[21]</sup>。综上所述,可以总结出温度和δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub>与成岩环境之间的关系,如表1所示,利用该表可以分析碳酸盐岩储层形成的成岩环境。

表 1 温度和 δ<sup>18</sup>O<sub>water</sub> 与成岩环境之间的关系

温度	δ <sup>18</sup> O <sub>water</sub>		
	亏损	正常	富集
低	大气淡水成岩环境	同生或准同生海水成岩环境	蒸发条件下的成岩环境
高	含大气淡水的埋藏成岩环境	含调整的海水的埋藏成岩环境	含卤水的埋藏成岩环境

### 3 二元同位素测温技术在白云岩储层成因研究中的应用

#### 3.1 实验样品

本次研究以塔里木盆地中下寒武统白云岩为例,按不同岩性、不同组构优选有代表性的11块样品(表2),具体取样位置及样品显微特征见图1、图3。

样品1、样品2和样品11为中—细晶白云岩(颗粒幻影结构),其晶粒相对于中下寒武统白云岩整体的泥—粉晶明显要粗,具有一定的重结晶改造特征,其研究目的为明确这些白云岩的原岩是否经历了较强的埋藏高温重结晶改造。

样品3为粒间溶孔中的白云石胶结物,样品4为颗粒基质,两者取自同一块岩心,其研究目的为确定不同结构组分形成的成岩环境。

样品5为粉—细晶白云岩,晶间溶孔大量发育,孔隙是准同生期大气淡水溶蚀作用的产物还是深埋藏期热液流体溶蚀改造的产物,目前一直存在较大的争议,希望基于本次技术应用的测试温度能够提供证据。

样品6和样品8为裂缝中的白云石胶结物,其研究目的为通过胶结物温度的测量确定流体的性质。

样品7、样品9和样品10为颗粒白云岩,其研究目的为通过颗粒基质温度的测量,确定粒间孔隙是原生残留孔还是埋藏溶蚀改造的产物。

表2 塔里木盆地中下寒武统白云岩样品及实验结果

编号	井名	深度 (m)	岩性	层位	$\delta^{13}\text{C}_m^*$ (PDB,‰)	$\delta^{18}\text{O}_m^*$ (PDB,‰)	D47	T (℃)	$\delta^{18}\text{O}_w^*$ (SMOW,‰)
样品1	Fang1	4578.6	中—细晶白云岩	$\epsilon_1$	0.592	-7.983	0.512	113.3	5.2
样品2	Kang2	5498.0	细晶白云岩	$\epsilon_1$	-0.687	-7.893	0.513	112.7	5.1
样品3	ST1	1886.0	白云石胶结物	$\epsilon_1$	0.931	-6.398	0.504	119.9	7.3
样品4	ST1	1886.0	藻屑白云岩	$\epsilon_1$	0.854	-6.126	0.599	63.9	0.3
样品5	ST1	1915.0	粉—细晶白云岩	$\epsilon_1$	0.685	-7.409	0.492	129.7	7.4
样品6	ST1	1991.0	白云石胶结物	$\epsilon_1$	0.972	-7.600	0.501	122.2	6.5
样品7	YH5	5829.6	颗粒白云岩	$\epsilon_2$	-0.234	-6.612	0.586	67.8	0.7
样品8	YH5	6246.0	白云石胶结物	$\epsilon_2$	0.012	-9.073	0.535	97.2	2.3
样品9	YH7x-1	5832.8	颗粒白云岩	$\epsilon_2$	0.675	-6.314	0.609	56.7	-0.8
样品10	YH10	6396.9	颗粒白云岩	$\epsilon_2$	0.130	-6.575	0.609	56.7	-1.0
样品11	ZS5	6282.2	细晶白云岩	$\epsilon_2$	0.128	-5.903	0.523	105.7	6.5

\*  $\delta^{13}\text{C}_m$  为矿物的  $\delta^{13}\text{C}$  值,  $\delta^{18}\text{O}_m$  为矿物的  $\delta^{18}\text{O}$  值,  $\delta^{18}\text{O}_w$  为流体的  $\delta^{18}\text{O}$  值

#### 3.2 实验结果

研究中11个样品均用毫米级牙钻钻取柱塞小样,以确保样品组份的单一性,所有分析测试均在美国加州大学洛杉矶分校的地球与空间科学系同位素实验室完成。根据实验结果(表2)可以看出:在11个样品中,所得温度最高的为样品5(粉—细晶白云岩),高达129.7℃,其所测的D47值和计算的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值分别为0.492和7.4‰(SMOW);温度最低的为样品9和

样品10(颗粒白云岩),两者均为56.7℃,前者所测的D47值和计算的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值分别为0.609和-0.8‰(SMOW),后者所测的D47值和计算的 $\delta^{18}\text{O}_w$ 值分别为0.609和-1.0‰(SMOW)。总体而言,裂缝和孔洞中白云石胶结物(样品3,6,8)的成岩温度(97.2~122.2℃)都较高,中—细晶白云岩(样品1,2,5,11)的成岩温度也表现为高值(105.7~129.7℃),而颗粒白云岩(样品7,9,10),不论是中寒武统的还是下寒武统的,其成岩温度都表现为低值(56.7~67.8℃)。



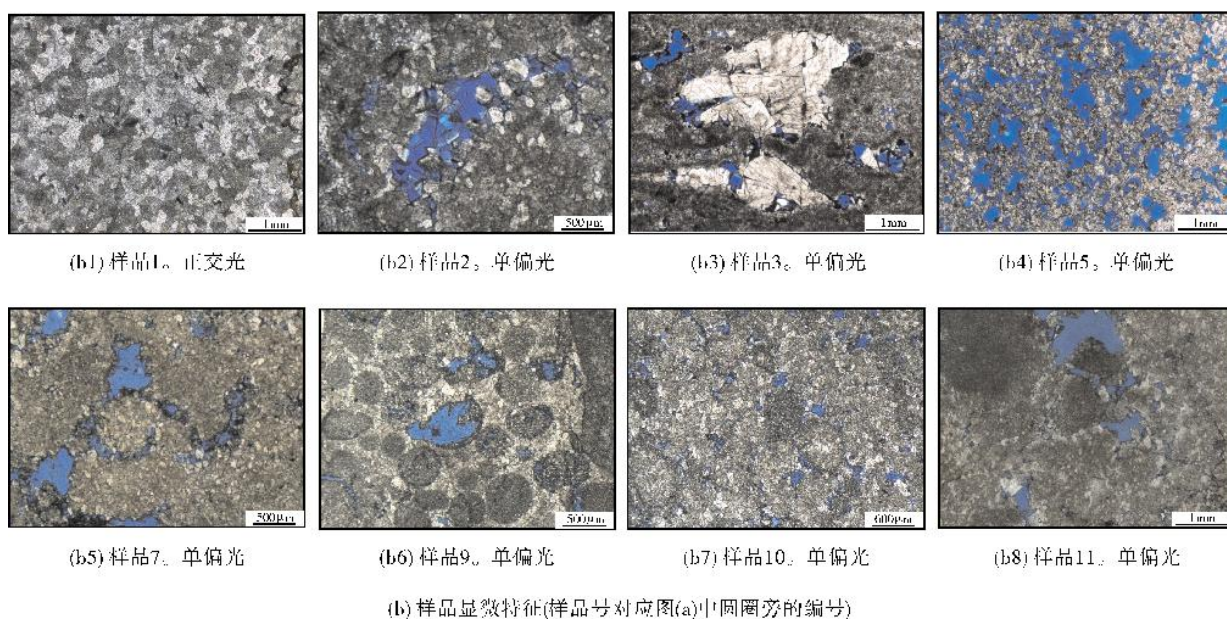
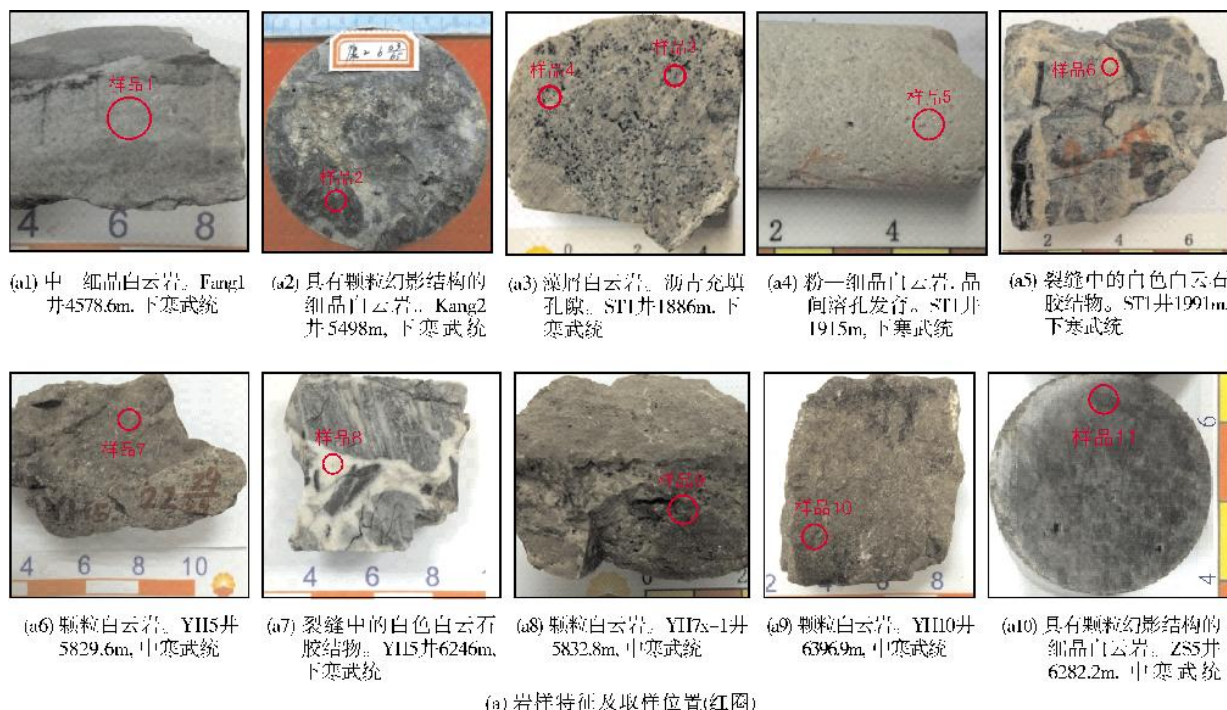


图3 塔里木盆地中下寒武统白云岩取样位置及样品宏观特征与显微特征

### 3.3 实验结果讨论

实验所得的分析测试数据(表2)包含矿物的碳、氧同位素( $\delta^{13}\text{C}_m$ 、 $\delta^{18}\text{O}_m$ )、D47值、矿物的成岩温度和古流体的氧同位素值( $\delta^{18}\text{O}_w$ )。据前文所述,可利用矿物的碳氧同位素来分析白云岩的成岩环境,也可以

利用矿物的成岩温度和古流体的氧同位素来综合分析白云岩的成岩环境,因此,下面根据表2分别做出矿物 $\delta^{18}\text{O}_m$ 、 $\delta^{13}\text{C}_m$ 的交会图(图4)以及流体 $\delta^{18}\text{O}_w$ 、矿物成岩温度的交会图(图5)来分析白云岩的成岩环境。

从图4可直观地看出,所有样品的 $\delta^{18}\text{O}_m$ 、 $\delta^{13}\text{C}_m$ 值分布较为集中, $\delta^{18}\text{O}_m$ 主要在 $-8\text{‰}$ ~ $-6\text{‰}$ 之间, $\delta^{13}\text{C}_m$ 主

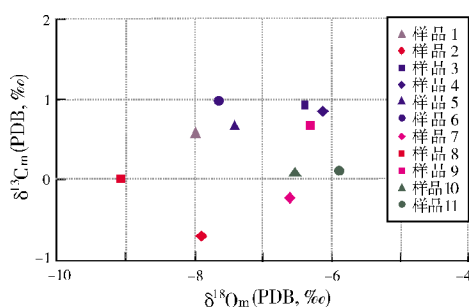


图4 塔里木盆地中下寒武统白云岩样品  
矿物 $\delta^{18}\text{O}_m$ - $\delta^{13}\text{C}_m$ 同位素交会图  
 $\delta^{13}\text{C}_m$ 为矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,  $\delta^{18}\text{O}_m$ 为矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值

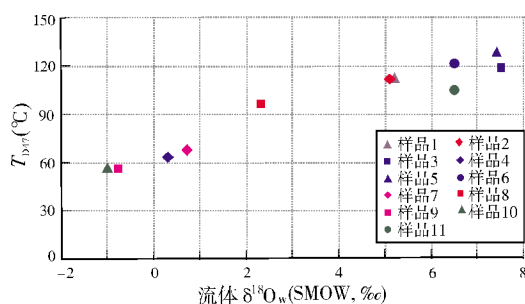


图5 塔里木盆地中下寒武统白云岩样品  
成岩温度和古流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 交会图

$T_{47}$ 为根据D47计算的白云岩成岩温度,  $\delta^{18}\text{O}_a$ 为流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值

要在 $-1\text{‰} \sim 1\text{‰}$ 之间,而Veizer等<sup>[25]</sup>通过统计全球的实验数据认为早—中寒武世全球海水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在 $-7\text{‰} \sim -9\text{‰}$ 之间,因此综合分析只能得出本次白云岩样品的成岩流体可能为海水或弱蒸发海水,却很难判断是形成于海水成岩环境、大气淡水成岩环境还是埋藏成岩环境。尽管 $\delta^{18}\text{O}_m$ 、 $\delta^{13}\text{C}_m$ 交会图法是目前学者用得比较多的分析碳酸盐岩成岩环境的方法,但其应用具有明显的局限性。

从图5可以直观地看出,流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 和根据D47所算的温度分布都比较散,整体可分为两个区域,即低温、“正常”流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 区( $55 \sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-1\text{‰} \sim 1\text{‰}$ )和高温、“富集”流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 区( $100 \sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5\text{‰} \sim 8\text{‰}$ )。

样品4、7、9、10,位于低温、“正常”流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 区(图5),对应样品的岩性为藻屑白云岩、颗粒白云岩(表2),根据表1并结合古地质背景综合分析认为,该类白云岩形成于早成岩期的海水—浅埋藏成岩环境,白云石化流体为海水。由此可以判断,塔里木盆地中下寒武统发育的滩相白云岩储层形成于早成岩期,受后期埋藏成岩改造弱,孔隙主要为原生孔或者

准同生期受大气淡水溶蚀作用形成的溶孔。

样品1、2、3、5、6、8、11,位于高温、“富集”流体 $\delta^{18}\text{O}_a$ 区(图5)。从结构组分看(表2),样品1、2、5、11以细晶白云岩为主,根据成岩温度和流体的氧同位素综合分析(表1),它们具有晚成岩期埋藏成岩环境产物的特征,白云石化流体为地下高温热卤水。由此可以判断,细晶白云岩是其原岩在埋藏期经历高温重结晶改造作用的产物,该类白云岩中发育的溶蚀孔洞型储层主要为早期孔隙经历埋藏溶蚀改造的结果。

样品3、6、8为孔缝中的白云石胶结物,综合分析认为,形成粗晶白云石胶结物的流体主要来自深部地层富镁的热卤水。其中样品3和样品6来自同一口井、同一地层(ST1井,表2),虽然它们来自不同深度,并且前者为溶孔中沉淀的白云石(图3(a3)),而后者为裂缝中的胶结物(图3(a5)),但可以确定它们为同一期热液流体作用的产物,这期热液活动对储层主要起破坏性作用。

上述分析结果为塔里木盆地中下寒武统白云岩储层成因认识提供了有力的依据。

## 4 结 论

(1)二元同位素测温技术,通过实测矿物的D47值得出矿物的成岩温度和古流体的氧同位素值,既弥补了包裹体测温技术中寻找流体包裹体困难的缺陷,又克服了单纯依赖碳氧同位素分析碳酸盐岩成岩环境的局限性,其测试结果可靠,这为进行碳酸盐岩成岩环境分析增加了新的技术手段。

(2)应用二元同位素测温技术分析了塔里木盆地中下寒武统不同白云岩的成岩温度和古流体的氧同位素,认为:颗粒白云岩形成于低温的准同生—浅埋藏环境,成岩流体为海水;细晶白云岩为深埋藏成岩环境中原岩受到了高温重结晶作用改造的产物,成岩流体为地下热卤水;孔缝中的白云石胶结物是深埋藏成岩环境富镁热卤水沉淀作用的产物。

### 参 考 文 献

- [1] Urey H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. Journal of the Chemical Society, 1947, 562-581.
- [2] Schrag D P, Hampt G, Murray D W. Pore fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean [J]. Science, 1996, 272(5270): 1930-1932.
- [3] Schrag D P, Adkins J F, McIntyre K, et al. The oxygen isotopic composition of seawater during the Last Glacial Maximum [J].



- Quaternary Science Reviews, 2002, 21(1/3): 331-342.
- [4] Adkins J F, McIntyre K, Schrag D P. The salinity, temperature, and  $\delta^{18}\text{O}$  of the glacial deep ocean[J]. Science, 2002, 298(5599): 1769-1773.
- [5] Shackleton N. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures re-assessed[J]. Nature, 1967, 215(5096): 15-17.
- [6] Dansgaard W, Tauber H. Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures[J]. Science, 1969, 166(3904): 499-502.
- [7] Eiler J M, Schauble E.  $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  in Earth's atmosphere[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(23): 4767-4777.
- [8] Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al.  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(6): 1439-1456.
- [9] Shenton B J, Grossman E L, Passey B H, et al. Clumped isotope thermometry in deeply buried sedimentary carbonates: The effects of bond reordering and recrystallization[J]. Geological Society of America Bulletin, 2015, 127(7/8): 1036-1051.
- [10] Loyd S J, Corsetti F A, Eagle R A, et al. Evolution of Neoproterozoic Wonoka-Shuram Anomaly-aged carbonates: Evidence from clumped isotope paleothermometry[J]. Precambrian Research, 2015, 264: 179-191.
- [11] Ferry J M, Passey B H, Vasconcelos C, et al. Formation of dolomite at 40-80°C in the Latemar carbonate buildup, Dolomites, Italy, from clumped isotope thermometry[J]. Geology, 2011, 39(6): 571-574.
- [12] MacDonald J, John C, Girard J P. Dolomitization processes in hydrocarbon reservoirs: Insight from geothermometry using clumped isotopes[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2015, 13(11): 265-268.
- [13] Affek H P, Eiler J M. Abundance of mass  $^{47}\text{CO}_2$  in urban air, car exhaust, and human breath[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(1): 1-12.
- [14] Eiler J M. "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2007, 262(3/4): 309-327.
- [15] Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. Preferential formation of  $^{13}\text{C}$ - $^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(10): 2510-2529.
- [16] 季顺川, 彭廷江, 聂军胜, 等. 黄土高原微生物膜类脂物和碳酸盐二元同位素重建古温度的研究进展[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(3): 151-158.
- [17] Wang Zhengrong, Schauble E A, Eiler J M. Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(23): 4779-4797.
- [18] Friedman I, O'Neil J R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest[R]// U.S. Department of the Interior. Data of Geochemistry. 1977: 1-12.
- [19] Anderson T F, Arthur M A. Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems[M]// SEPM short course No. 10. Stable Isotopes in Sedimentary Geology, 1983: 1-151.
- [20] 郑剑锋, 沈安江, 莫妮亚, 等. 塔里木盆地寒武系—下奥陶统白云岩成因及识别特征[J]. 海相油气地质, 2010, 15(1): 6-14.
- [21] Hudson J H, Shinn E A, Halley R B, et al. Sclerochronology: A tool for interpreting past environments[J]. Geology, 1976, 4(6): 361-364.
- [22] Dickson J A D, Smalley P C, Råheim A, et al. Intracrystalline carbon and oxygen isotope variations in calcite revealed by laser microsampling[J]. Geology, 1990, 18(9): 809-811.
- [23] Land L S, Prezbindowski D R. The origin and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, south-central Texas, USA[J]. Journal of Hydrology, 1981, 54(1/3): 51-74.
- [24] 郑剑锋, 沈安江, 潘文庆, 等. 塔里木盆地地下古生界热液白云岩储层的主控因素及识别特征[J]. 海相油气地质, 2011, 16(4): 47-56.
- [25] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 161(1/3): 59-88.

编辑:董庸

## Clumped Isotope Thermometry and Its Application in Dolomite Reservoir: A Case Study of the Middle-Lower Cambrian in Traim Basin

Zheng Jianfeng, Li Jin, Ji Hancheng, Huang Lili, Hu Anping, Ma Mingxuan

**Abstract:** The technology of clumped isotope(D47) thermometry has been applied in the study of the diagenetic environment of carbonate rock as a new experimental technique in recent years. The paper introduces the principle and application method of the clumped isotope thermometry. Taking the middle-lower Cambrian dolomites in Tarim Basin as an example, 11 samples were chosen to test D47 value and carbon and oxygen isotope of dolomites, and further, to calculate the diagenetic temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of paleofluids. According to the comprehensive analysis, the diagenetic environment of different types of dolomites is different, and the diagenetic fluid is different too. The granular dolomite formed in low-temperature penecontemporaneous-shallow buried environment, and the diagenetic fluid is seawater. The fine-grained dolomite is formed in the deep-buried diagenetic environment, and the original rock is subjected to high-temperature recrystallization, and the diagenetic fluid is underground thermal brine. The dolomite cements in the pores or fractures are the products of the precipitation of Mg-rich thermal brine in a deep-buried diagenetic environment. It is proved that the clumped isotope thermometry can obtain the diagenetic temperature of dolomite more effectively and reduce the multi-solution of reservoir genesis, which provides a new means and basis for the future study of reservoir genesis.

**Key words:** Clumped isotope; D47; Thermometry technology; Diagenetic environment; Dolomite reservoir; Tarim Basin  
Zheng Jianfeng: MSc, Senior Geological Engineer. Add: PetroChina Hangzhou Institute of Geology, 920 Xixi Rd., Hangzhou, Zhejiang, 310023, China