

海相碳酸盐岩储层实验分析技术进展及应用

胡安平^{1,2}, 沈安江^{1,2}, 王永生^{1,2}, 潘立银^{1,2}, 梁峰^{1,2},
罗宪婴^{1,2}, 余敏^{1,2}, 陈薇^{1,2}, 秦玉娟^{1,2}, 王慧^{1,2}, 韦东晓^{1,2}

1 中国石油杭州地质研究院; 2 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室

摘要 中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室经过近10年的建设和发展,初步形成了岩石组分与结构分析、储层地球化学实验分析、孔隙形成与分布模拟实验、储层地质建模和基于储层地质模型的地震储层预测5项技术系列,为碳酸盐岩沉积储层研究提供了一站式解决方案。本文重点阐述了岩石组分与结构分析和储层地球化学实验分析2项技术系列的技术内涵、技术进展及应用。岩石组分与结构分析主要从不同角度开展岩石结构和矿物成分分析,是碳酸盐岩沉积储层研究最基础的工作,为深化沉积储层认识提供了手段。储层地球化学实验分析主要包括同位素和元素地球化学检测,在碳酸盐岩储层成因与分布规律研究中得到广泛的应用,其中碳酸盐矿物激光原位U-Pb同位素定年、团簇同位素、激光原位碳氧稳定同位素在线取样测定和微量-稀土元素激光面扫描成像等技术是近几年开发的核心技术,也体现了储层地球化学实验分析技术从全岩溶液法到激光原位法再到激光面扫描成像的技术发展趋势。

关键词 岩石结构; 储层地球化学; 铀-铅同位素定年; 团簇同位素; 实验技术; 碳酸盐岩
中图分类号: TE122.2 **文献标识码**: A

0 前言

碳酸盐岩在油气勘探与开发中占有重要地位,全球近50%的油气资源分布在碳酸盐岩中,近60%的油气产量来自于碳酸盐岩。沉积储层研究对碳酸盐岩油气勘探与开发至关重要,其主要包括古地理与沉积相、储层成因与分布、储层地质建模和基于储层地质模型的地震储层预测等4个研究领域。随着勘探程度的提高和勘探难度的加大,油气勘探对碳酸盐岩沉积储层研究提出了更高的要求,碳酸盐岩沉积储层研究也进入了全新的阶段:沉积相研究由传统的宏观露头 and 岩心观察,进入微观岩石结构组分和化学组分分析阶段;储层成因和分布研究由相控论进入沉积相和成岩相复合控储阶段,成岩作用和序列、埋藏环境孔隙成因和分布成为现阶段研究的热点;储层地质建模由地

质表征进入数字化建模阶段,露头尺度、油藏尺度和微观孔喉尺度数字化地质模型在区带优选、探井和高效开发井部署中发挥了重要的作用;基于储层地质模型约束的地震储层预测大大提高了储层预测的精度,地震储层预测进入了地质-测井-地震联合标定和反演的新阶段。

中国石油集团碳酸盐岩储层重点实验室(以下简称重点实验室)经过近10年的建设和发展,已初步形成了岩石组分与结构分析、储层地球化学实验分析、孔隙形成与分布模拟实验、储层地质建模和基于储层地质模型的地震储层预测等5项技术系列,为碳酸盐岩沉积储层研究进展提供了保障。岩石组分与结构分析技术为沉积相深化研究提供了手段;储层地球化学实验分析技术在碳酸盐岩储层成因与分布规律研究中得到广泛的应用;溶蚀模拟实验再现了埋藏环境碳酸盐岩孔隙

收稿日期: 2019-08-16; 改回日期: 2019-12-19

本文受国家科技重大专项下课题“寒武系—中新元古界碳酸盐岩规模储层形成与分布研究”(编号: 2016ZX05004-002)、中国石油天然气股份有限公司直属院所基础研究和战略储备技术研究基金项目“古老海相碳酸盐岩定年、定温与微量-稀土元素面扫描技术研发及应用”(编号: 2018D-5008-03)和中国石油天然气股份有限公司科技项目“深层碳酸盐岩-膏盐岩组合沉积建模、成储机理研究与储层实验技术研究”(编号: 2019-5009-16)共同资助

第一作者: 胡安平, 博士, 高级工程师, 主要从事碳酸盐岩储层研究与地球化学实验技术研发工作。通信地址: 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路920号中国石油杭州地质研究院; E-mail: huap_hz@petrochina.com.cn

通信作者: 沈安江, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事碳酸盐岩沉积储层研究。通信地址: 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路920号中国石油杭州地质研究院; E-mail: shenaj_hz@petrochina.com.cn

的成因和分布;储层地质建模和基于储层地质模型的地震储层预测为非均质碳酸盐岩储层表征、评价和预测提供了利器。

本文重点阐述了岩石组分与结构分析技术和储层地球化学实验分析技术的构成、技术内涵及应用,旨在为科研工作者更好地应用这些技术,解决碳酸盐岩沉积储层研究中的科学问题提供参考。

1 岩石组分与结构分析技术

岩石组分与结构分析是碳酸盐岩沉积储层研究最为基础的工作。重点实验室拥有偏光显微镜、激光共聚焦显微镜、扫描电镜、阴极发光显微镜、电子探针仪、X射线荧光光谱仪、X射线衍射仪等仪器设备,为岩石组分与结构实验分析提供了保障。与该技术有关的仪器设备、测试项目和样品要求见表1。

表1 岩石组分与结构实验分析技术设备、测试项目及地质应用
Table 1 Equipment, test items and geological application of the technology of rock composition and structure analysis

序号	设备名称	测试项目	样品要求	地质应用
1	偏光显微镜	岩石结构组分、矿物组分、孔隙类型鉴定,岩石定名,晶粒白云岩原岩恢复	普通薄片或铸体薄片	岩石特征、沉积相和储层地质特征、成岩作用研究
2	荧光显微镜	晶体内包裹体、孔隙内烃类物质、烃类包裹体和水溶液包裹体识别,晶体分带现象重现	普通薄片或铸体薄片	原岩结构恢复,成岩作用和成岩环境、成藏期次研究
3	激光共聚焦显微镜(TSC SP5)	微观组构高分辨率成像,孔喉结构成像	铸体薄片	储层孔喉结构表征,包裹体和微体化石等的三维重建
4	高分辨场发射扫描电镜(Apreo S)+EDS能谱仪	样品微区形貌和微观结构分析,储集层中纳米孔隙特征、胶结物特征观测;样品微区元素分析	大于1 cm块状体或3 mm×4 mm×8 mm大小长方体,需经氩离子抛光	岩石结构、矿物相、成分和孔喉结构表征,沉积相和储层研究
5	扫描电镜(Inspect S50)+电子背散射衍射仪(EBSD)+EDS能谱仪	微观组构成像和矿物相、微区成分、元素或氧化物半定量分析,生成元素和孔喉结构平面图像	直径>1 cm的实体样,镀金处理	
6	阴极发光仪(CL8200MK5)+EDS能谱仪(X2072)	结构组分的阴极发光特征观测;矿物化学成分和元素半定量测定	抛光岩片、抛光薄片、未抛光也未盖片的薄片	矿物发光机理研究,矿物形成的沉积成岩环境解释
7	电子探针仪(EPMA-1720)+电子背散射衍射仪(EBSD)+EDS能谱仪	点-线-面的矿物鉴定,点-线-面的矿物化学成分和元素测定	薄片、实体、粉末(粒径>1 μm),表面抛光	矿物鉴定,元素平面成像,解决矿物生长过程中成岩环境和介质变化
8	X射线荧光光谱仪(PANalytica AXIOX)	Be—U的常量元素和微量元素含量分析	粉末,常量元素分析0.5g,微量元素分析4g	沉积和成岩环境、流体属性判别
9	X射线衍射仪(X'Pert PRO)	白云石有序度测定,碳酸盐矿物相鉴定,黏土矿物鉴定和定量分析	粉末,有序度测定5g,黏土矿物分析100g	白云石成因,沉积环境判别,成岩作用研究

上述分析测试均从不同角度对碳酸盐岩开展岩石结构、矿物成分和元素分析,这些非常基础的分析测试工作为沉积相深化研究提供了手段,也为储层地球化学实验分析中成岩组构判别和微区取样奠定工作基础。针对这些基础的分析测试项目,重点实验室通过技术组合和优化,在测试技术开发方面取得了一些进展。

在电子探针分析技术方面,通过电子探针面扫描技术获得样品中元素面分布特征,又借助能谱(EDX)

快速点分析与波谱(WDX)定量点分析校正矿物,实现全岩平面内所有矿物的识别。建立了一种基于电子探针技术的全岩矿物识别和平面成像的方法,通过这一方法最终形成的全岩矿物平面分布图,能够精确识别样品中的矿物组成,同时又直观展示矿物的平面分布。

在阴极发光分析技术方面,通过阴极发光图像分析与微量-稀土元素激光面扫描成像技术联用,建立发光强度与微量-稀土元素种类、丰度的关系,

探索矿物阴极发光机理,取得了一些新的认识。除Mn、Fe之外,还有其他微量和稀土元素在一定条件下对碳酸盐矿物的阴极发光强度具重要的控制作用:Mn含量大于 $600 \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ 时,Sm、Eu、Tb和Dy等微量和稀土元素对碳酸盐矿物发光强度的影响不明显;Mn含量在 $(100 \sim 600) \times 10^{-3} \text{ mg/g}$ 时,Sm、Eu、Tb和Dy等微量和稀土元素对碳酸盐矿物发光强度有明显的影响,随Sm、Eu、Tb和Dy等元素含量的增加,发光强度逐渐增大。

在原岩结构恢复技术方面,揭片、荧光和不同照明强度锥光^[1]的方法可以恢复原岩结构(图1a—1d)。在此基础上,重点实验室发明了不同照明强度漫射偏振光的方法恢复白云岩的原岩结构(图1e,1f),取得非常好的效果,证实了绝大多数晶粒白云岩(尤其是细晶、中晶白云岩)的原岩是颗粒滩相灰岩,晶间孔和晶间溶孔并非白云石化作用的产物,而是对原岩孔隙的继承和调整的观点。这一认识揭示了白云岩储层的相控性、规模性和可预测性。

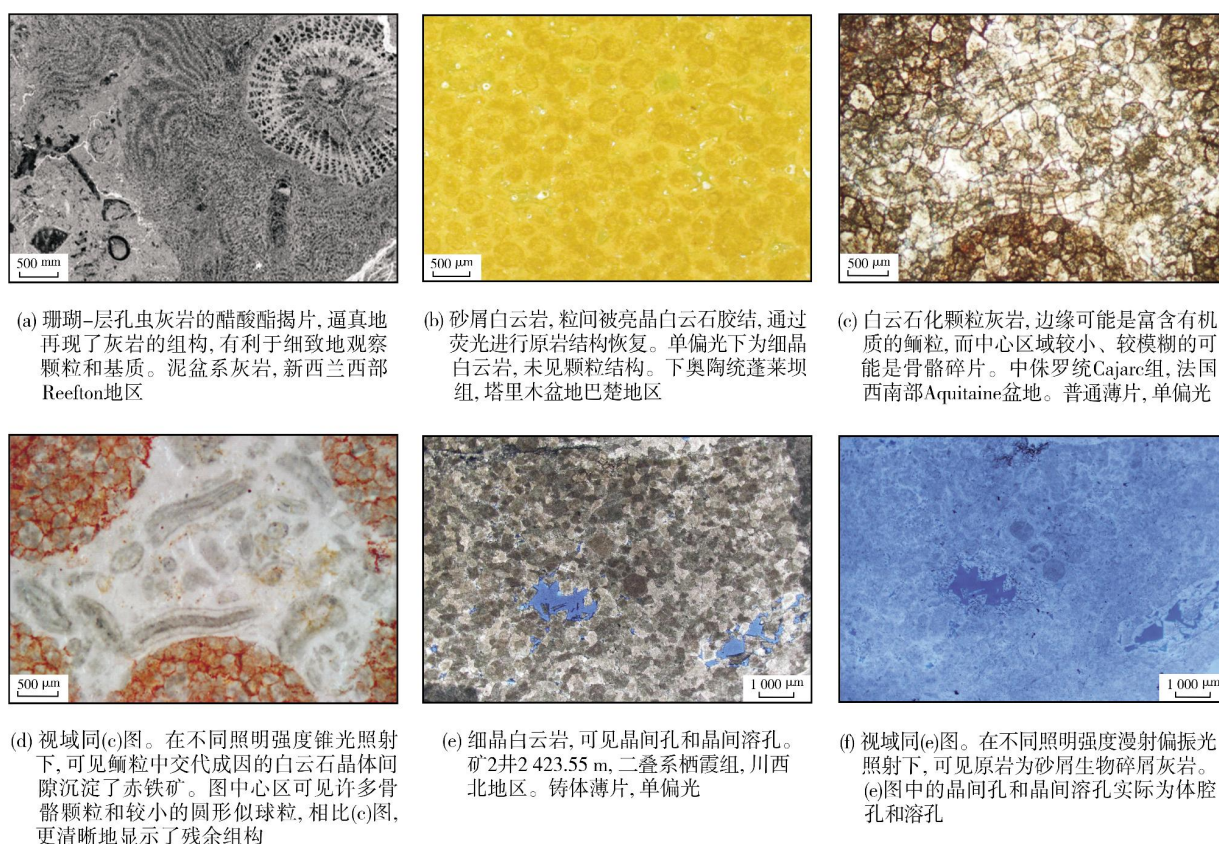


图1 原岩结构恢复技术恢复晶粒白云岩原岩结构

Fig. 1 Original rock structure recovery of grain dolomite by original rock structure recovery technology

2 储层地球化学实验分析技术

2.1 技术概述

重点实验室拥有激光和微钻取样系统,实现了手选、微钻和激光3个层次的取样;一个200多平方米的开放超净实验室具备全天候恒温正压系统,温度维持在 $20 \pm 1^\circ \text{C}$,湿度维持在 $50\% \pm 10\%$,整体净化程度为千级,工作台净化程度为百级,这为微量/稀土元素、

Ca/Mg/Sr等同位素的分离提供了保障,实验室可同时开展激光法和溶液法2种储层地球化学分析工作。与该技术有关的仪器设备、测试项目和取样要求见表2。

上述测试项目中,碳酸盐矿物激光原位U-Pb同位素定年、团簇同位素(Clumped Isotope)、激光原位碳氧稳定同位素在线取样测定和微量-稀土元素激光面扫描成像等技术是近几年重点实验室开发的核心技术,并在碳酸盐岩沉积储层研究中取得良好的效果,下文将作重点介绍。

表2 储层地球化学实验分析技术设备、测试项目及地质应用

Table 2 Equipment, test items and geological application of the technology of reservoir geochemical analysis

序号	设备名称	功 能	测试项目	样品要求	地质应用
1	激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS)	微量-稀土元素 高精度定量分析	全岩溶液法微量-稀土元素测定	粉末, 50 mg	①成岩环境识别; ②微量-稀土元素的平面变化分析, 矿物生长过程和期次重建, 成岩流体的变化研究; ③矿物阴极发光机理研究 为古老碳酸盐岩成岩-孔隙演化史重建、沉积-成岩环境序列重建提供年龄坐标
2			激光原位法微量-稀土元素测定	①靶点; ②薄片, 厚度100 μm	
3			微量-稀土元素激光面扫描成像		
4		同位素定年	碳酸盐矿物激光原位U-Pb同位素定年		
5	多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)	测 定 Sr、Nd、Li、B、Cl、Sr、Nd、Re、Os、Pb、U 等 10 多种同位素值测定	镁同位素测定	粉末, 150 mg	①成岩环境识别和成岩流体示踪; ②白云石化流体来源判别
6	热电离同位素质谱仪(TIMS)		微区锶同位素测定	粉末, 1 mg	①成岩环境识别和成岩流体示踪; ②未蚀变灰岩的地质年代和蚀变灰岩成岩蚀变发生时间的确定
7			高精度锶同位素测定	粉末, 100 mg	
8	稳定同位素质谱仪 (MAT 253)	全岩或微区碳 氧同位素值测定, 二元同位素测定	全岩碳氧稳定同位素测定	粉末, 2 mg	①海平面旋回分析; ②成岩环境识别和成岩流体示踪
9			激光原位碳氧稳定同位素在线取样测定	薄片, 厚度60 μm	成岩环境识别和成岩流体示踪
10			二元同位素(Clumped Isotope)测温	粉末, 10 mg	成岩矿物形成温度和成岩流体性质判别
11	拉曼谱仪 (LabRAMHR800) +显微冷热台 (Linkam600)	流体包裹体盐度、均一温度及成分测定	流体包裹体盐度测定	薄片, 厚度100 μm	①成岩矿物形成温度和成岩流体性质判别; ②将包裹体均一温度与地层热史-埋藏史结合, 可以分析成岩矿物的形成深度、期次, 重建成岩-成藏史
12			流体包裹体成份测定		
13			流体包裹体均一温度测定		

2.2 碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 同位素定年技术

2.2.1 技术内涵

关于溶液法U-Pb同位素定年技术在中—新生代年轻的孔洞和洞穴充填物定年研究中应用的实例已有不少报道^[2-6],其应用效果得到了学术界的广泛认可。碳酸盐岩溶液法U-Pb同位素定年要求待测样品具有足够高的U、Pb含量,能够从一块手标本上获得足够量的一组小样(一般需要6~8个同源、同期的碳酸盐岩样品,每个样品200 mg),并且这组小样的U/Pb值具有足够的变化范围。但是古老海相碳酸盐岩U、Pb含量普遍较低,并且成岩组构直径小,选择同源、同期、封闭体系,并且U/Pb值具有一定变化范围,能拟合出等时线的理想定年样品非常困难,所以溶液法U-Pb同位素定年技术在古老海相碳酸盐岩中无法广泛应用。

过去20年来,随着激光剥蚀技术的日益兴盛,激光原位U-Pb同位素定年技术逐渐应用于测定锆石、独居石、磷钇矿、榍石、金红石、磷灰石、石榴石等高U矿物的高精度年龄,现在已经成为地质年代学研

究领域中最常用的测年方法。近几年来,一些低U矿物尤其是碳酸盐矿物的U-Pb同位素定年受到越来越多的关注^[7-11]。但是,对于古老海相碳酸盐岩来说,使用激光法U-Pb同位素定年仍有很大难度,主要难点是U含量低造成难以精确测定同位素值,缺少与基质匹配的标样。

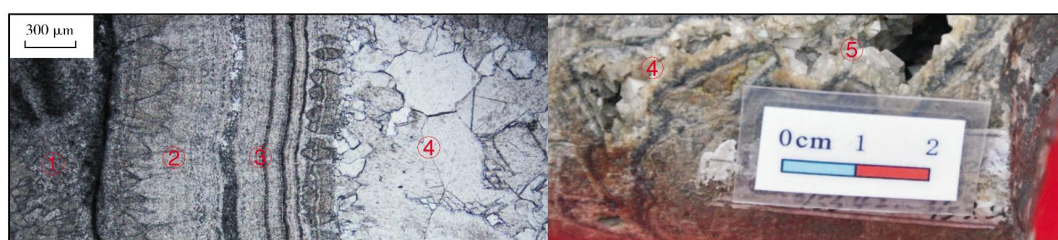
笔者通过对年龄为209.8 \pm 1.2 Ma的实验室工作标样的开发,解决了已有标样年龄偏轻(ASH15E标样年龄为3.001 Ma^[12-14])或不均一导致数据不稳定(WC-1标样年龄为250.27~254.40 Ma^[7-10])的问题,利用激光剥蚀(LA)与高分辨接收电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)联用实现了U-Pb同位素高分辨率、高精度和高准确度的测定,使U含量检测极限达到10 \times 10⁻⁶ mg/g,从而解决了溶液法难以实现的古老海相碳酸盐岩U-Pb同位素定年难题,建立了适用于古老海相碳酸盐岩的激光原位U-Pb同位素定年技术。该技术已开始应用于古老海相碳酸盐岩油气运移前的有效储层评价和成藏研究中,下文以四川盆地地震旦灯影组为例阐述其应用效果。

2.2.2 技术应用

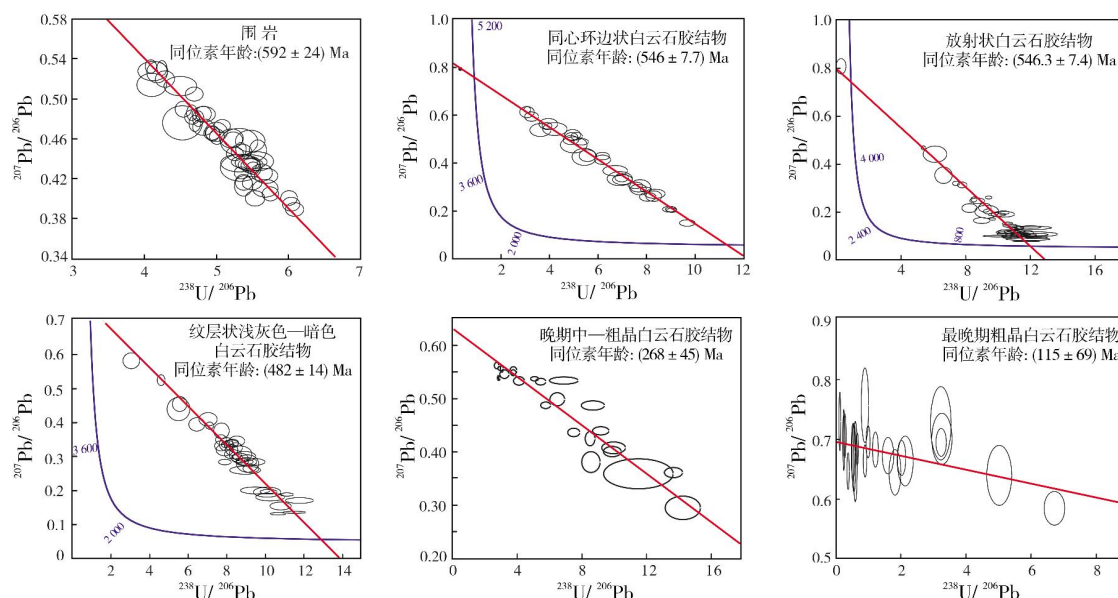
勘探实践证实,优质储层发育段并不总是含

油气层段,也有可能是水层或干层。造成这种情况的原因有时候是缺乏烃源,有时候还与孔隙发育时间和油气运移时间不匹配有关。这就需要开展储层成岩-孔隙演化研究,评价油气运移前的有效孔隙,而碳酸盐岩成岩矿物绝对年龄的确定是储层成岩-孔隙演化史恢复的关键。四川盆地震旦系灯影组白云岩的储集空间主要发育于藻纹层、藻叠层和藻砂屑白云岩中,类型主要有孔洞(2~100 mm)、孔隙(0.01~2 mm)和裂缝,孔隙和孔洞被认为主要形成于沉积和表生环境,裂缝与埋藏期的构造活动有关。

白云石绝对年龄的测定结果表明(图2)^[15],孔洞的充填作用发生在早加里东期、晚海西期、喜马拉雅期3个阶段,孔隙充填作用主要发生于早加里东期,而裂缝中胶结物与孔洞胶结物年龄有很高的吻合度。测年结果揭示了充填孔洞、孔隙和裂缝的各期白云石胶结物的成因对应关系,据此重建灯影组白云岩储层的成岩-孔隙演化史(图3)^[15],综合灯影组的构造-埋藏史^[16]、盆地热史^[17]和寒武系筇竹寺组烃源岩的生烃史^[18],就可对油气运移时间、油气运移前的孔隙和成藏期次作出评价。



(a) 充填溶蚀孔洞的各期胶结物,从早到晚依次为:①同心环边状白云石胶结物,②放射状白云石胶结物,③纹层状浅灰色和暗色白云石胶结物,④晚期中—粗晶白云石胶结物,⑤最晚期粗晶白云石胶结物



注:图中蓝色曲线为Tera-Wasserburg谱和曲线;红色直线示年龄回归;黑色圆(椭圆)为测点,圆越大代表误差范围越小。

(b) 围岩和各期胶结物的U-Pb同位素年龄图

图2 四川盆地先锋剖面震旦系灯影组二段白云岩定年检测样品特征和测年结果(据文献[15])

Fig. 2 Characteristics and dating results of dolomite from the Sinian Dengying Formation Member 2 in Sichuan Basin(cited from literature [15])

四川盆地高石梯—磨溪构造灯影组气藏的烃源主要来自寒武系筇竹寺组^[18]。随着加里东期的持续埋藏,志留纪晚期筇竹寺组烃源岩开始生烃并发生初次运移和成藏,此时的有效孔隙度可以达到15%,

以残留孔洞为主。志留纪末—泥盆纪早期,油藏中的少量液态烃发生裂解,随着泥盆纪—石炭纪的构造抬升,原油裂解气逸散或聚集成藏,残留薄膜状沥青主要分布于孔洞中,此时的孔隙度可以达到12%~

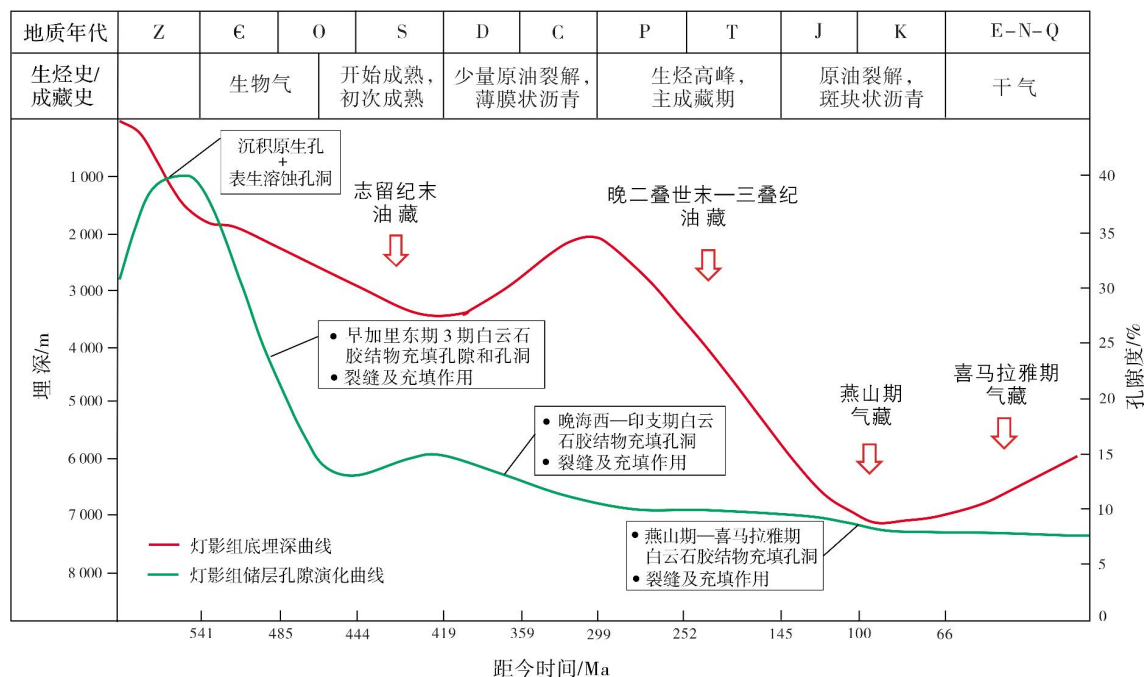


图3 四川盆地灯影组构造-埋藏史、生烃史、成岩-孔隙演化史和油气成藏史(据文献[15])

Fig. 3 The history of tectonic-bury, hydrocarbon generation, diagenesis-pore evolution, and hydrocarbon accumulation of Dengying Formation in Sichuan Basin (cited from literature [15])

15%。随着石炭纪末的持续深埋,筇竹寺组烃源岩进入生烃高峰期,在海西末期—印支期(晚二叠世末—三叠纪)聚集成藏,这一时期是主成藏期,此时的孔隙度可以达到12%。随着埋深的持续加大,原油大量裂解,形成斑块状沥青充填于孔洞中,原油裂解气逸散或聚集形成燕山期气藏,安岳气田就属于燕山期定型的气藏,此时的孔隙度可以达到8%~10%。喜马拉雅期为气藏的调整期,燕山期气藏经喜马拉雅构造运动改造而发生调整,部分被调整到喜马拉雅期构造圈闭中聚集成藏,威远气田就属于喜马拉雅期定型的气藏,此时的孔隙度可以达到8%。

前人^[19-20]主要通过油气包裹体均一温度结合热史恢复来确定成藏期次,碳酸盐矿物的激光原位U-Pb同位素定年技术的开发不仅解决了碳酸盐矿物的绝对年龄问题,而且为开展油气运移前的有效孔隙度评价和成藏有效性评价开辟了更为直接的途径。

2.3 碳酸盐矿物团簇同位素测温技术

2.3.1 技术内涵

碳酸盐矿物团簇同位素研究是加州理工大学

John Eiler研究组倡导发展起来的开创性工作,标志着团簇同位素定量重建古温度时代的开始^[21-26]。碳酸盐矿物团簇同位素温度计基于碳酸盐矿物中¹³C-¹⁸O化学键的浓度只取决于温度,而与流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 浓度无关,因此可根据¹³C-¹⁸O化学键的浓度(CO_2 质量数为47的同位素的浓度)求解出温度^[27-28]。与传统的氧同位素温度计相比,碳氧二元同位素温度计的创新性和优越性主要体现在:①指标意义明确,为温度指示参数;②不需要同时测定母体的同位素信号(母体的同位素信号往往很难获得);③只受碳酸盐矿物生长温度的影响,不受成岩流体影响,因此能更有效地确定成岩温度。

团簇同位素测温技术也为碳酸盐岩成岩环境研究提供了新手段(图4),即通过 $\Delta 47$ 温度以及测定得到的碳酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值进行成岩流体属性的判识(表3),成岩流体属性是氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)和 $\Delta 47$ 温度(T)的函数。

2.3.2 技术应用

以四川盆地二叠系栖霞组斑马状白云岩成因研究为例阐述该技术的应用效果。川西南栖霞组发育一套斑马状白云岩,围岩为深灰色致密粉—

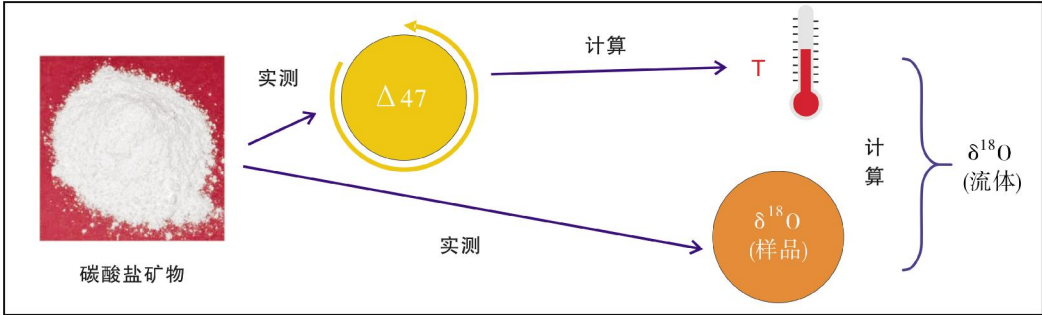


图4 碳酸盐矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 值、成岩温度与成岩流体属性的关系及求解思路

Fig. 4 Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ value of carbonate mineral, diagenetic temperature (T) and diagenetic fluid properties and solution ideas

表3 氧稳定同位素($\delta^{18}\text{O}$)、 $\Delta 47$ 温度(T)与成岩流体属性关系

Table 3 Relationship between oxygen stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$), $\Delta 47$ temperature (T) and diagenetic fluid properties

$\Delta 47$ 温度(T)	氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)		
	亏损	正常	富集
低温	大气淡水成岩环境	同生或准同生海水成岩环境	蒸发环境
高温	埋藏成岩环境(受大气淡水稀释)	含调整海水的埋藏成岩环境	含地层卤水的埋藏成岩环境

细晶白云岩,裂缝及沿裂缝分布的孔洞发育,其中充填乳白色鞍状白云石胶结物。围岩被认为是早期白云石化作用的产物,鞍状白云石被认为与中二叠世峨眉山玄武岩喷发的热液活动有关^[29]。事实上,鞍状白云石有2种成因^[30]:一是热液成因,二是地热成因,热液成因白云石的形成温度明显高于地层背景温度,地热成因的白云石形成温度与

地层背景温度相当,因此不能简单地将高温白云石等同为热液白云石。

笔者对斑马状白云岩中的围岩和鞍状白云石这2种组构开展锶同位素和碳氧同位素研究(图5)。2种组构的氧同位素值都明显亏损,锶同位素值均明显高于同期海水值,说明受到高温的影响,但无法指示这2种组构的成因区别。

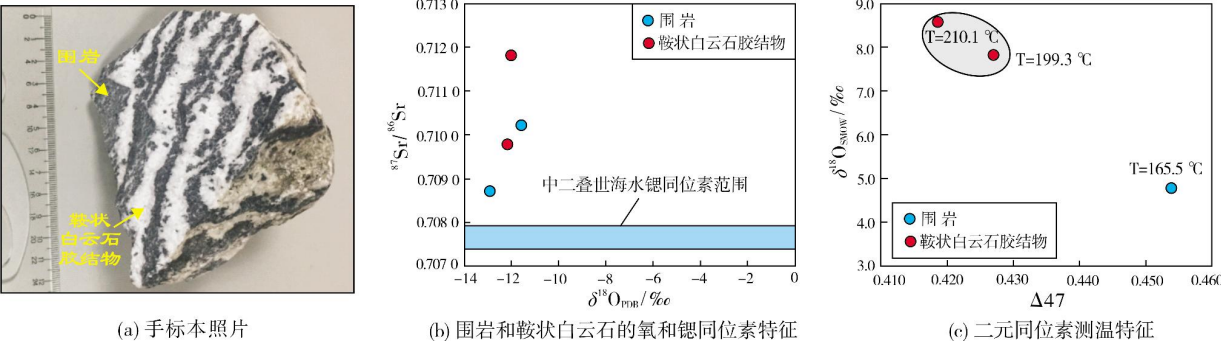


图5 川西南栖霞组斑马状白云岩地球化学特征

Fig. 5 Geochemical characteristics of zebra dolomite from the Permian Qixia Formation, Southwest Sichuan Basin

通过2种组构二元同位素 $\Delta 47$ 温度分析,可以看出围岩 $\Delta 47$ 温度明显低于鞍状白云石。围岩的 $\Delta 47$ 温度为165.5 °C,流体氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为4.8‰,接近地层卤水特征。鞍状白云石的 $\Delta 47$ 温度为199.3~210.1 °C,流体氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为7.8‰~8.6‰,为典型的热液卤水环境下形成的。据表3推测围岩为埋藏成岩环

境高温地层背景下白云石化作用的产物,鞍状白云石为热液活动的产物。

鞍状白云石激光原位U-Pb同位素定年结果为 $210.1 \pm 6.1 \text{ Ma}$,说明四川盆地西南部栖霞组的热液改造显然与中二叠世峨眉山玄武岩喷发的热液活动无关,而与晚三叠世以来的龙门山冲断活动有关。

2.4 碳酸盐矿物激光原位碳氧稳定同位素在线取样测定技术

由于碳酸盐岩结构组分复杂,且大多为多期次微米级成岩矿物叠置生长形成,因此,以结构组分为单元的原位取样是基于同位素地球化学分析开展碳酸盐岩储层成因研究的关键。现有的原位微区取样有2种手段:一是借助牙钻、微钻进行机械取样,然后将样品进行化学处理后送至质谱仪进行检测,该方法的优点是装置简单易操作,缺点是要求结构组分粒径在毫米级以上,否则取样过程中易于混样;二是借助激光装置进行取样,该方法比牙钻、微钻取样复杂,但只要结构组分粒径大于 $30\mu\text{m}$ 即可。Jones等^[31]提出了利用激光将碳酸盐矿物转化为 CO_2 气体并将其收集起来送至质谱仪进行碳氧稳定同位素分析的设想,强子同等^[32]研制出了碳酸盐矿物微区结构组分激光取样

装置,目前国内的实验室基本上都采用该装置。由于该装置未与质谱仪连接,需要人工收集 CO_2 气体再送至质谱仪进行检测,因此称为离线取样。离线取样由于采用抽真空的纯化设备,抽真空所需时间较长,单个样采集时间在2h以上,且操作繁琐,效率低。同时,需要用收集瓶对 CO_2 气体进行转移,转移过程会导致气体损耗,因此造成测试精度和测试效率不高。

针对离线取样测试存在的弊端,重点实验室对激光取样装置的前置系统、 CO_2 净化系统以及 CO_2 收集传输系统进行了改造(图6),形成在线取样技术。其基本原理是:在密闭系统中,用氦氟激光器在显微镜下找到样品盒中待检测的目标,启动钇铝石榴石激光,使碳酸盐矿物在高温作用下发生分解产生 CO_2 气体,用载气(氦气)将 CO_2 依次通过冷阱、水阱、石英毛细管进行提纯后,最终输送至质谱仪进行测试,整个过程实现实时在线。

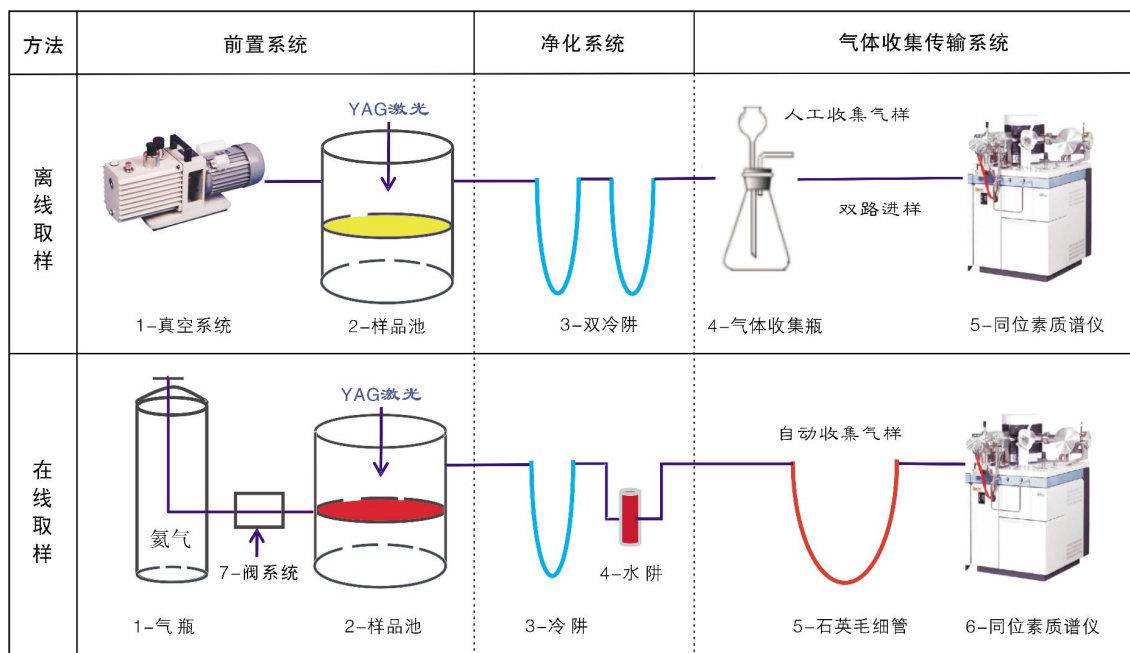


图6 在线取样的硬件改造及其与离线取样的主要区别

Fig. 6 Hardware transformation of on-line sampling and main differences between it and off-line sampling

在线取样测定技术的创新点在于将激光取样装置与质谱仪连在一起,无需人工收集 CO_2 气体。与离线取样测试相比,在线取样测试技术主要有以下改进和优势:①在线取样装置和同位素质谱仪是连接在一起的, CO_2 气体的产生、传输、分离和同位素测定均为实时在线。②离线取样需要抽真空,从常压

至 10^{-5}Pa 级的真空需1.5h左右,极其耗时;而在线取样无需抽真空,大大节省了时间(效率提高10倍以上)。③离线取样产生的 CO_2 气体通过双冷阱实现纯化,纯化后需用收集瓶进行收集,两个步骤均需手工操作;而在线取样 CO_2 气体的纯化通过含高氯酸镁试剂的装置实现,杂气的分离通过石英毛细管来完

成,两个步骤均自动完成,无需人工干预。④离线取样由于采用收集瓶收集和双路进样方式, CO_2 气体被进一步稀释,致使信号强度很低;而在线取样采用连续流进样, CO_2 气体无需收集, CO_2 气体的产生、传输、纯化和测定均为实时在线,信号强度未被稀释。总之,在线法比离线法取样面积减少67%,测试效率提高10倍,分析精度提高1倍。

碳氧稳定同位素地球化学信息可用于识别成岩事件中成岩流体的类型,从而将成岩事件同成岩环境联系在一起。氧稳定同位素变化与温度及分馏作用相关,温度的升高导致沉淀物中 $\delta^{16}\text{O}$ 相对于 $\delta^{18}\text{O}$ 的含量升高,同时,也是形成该成岩产物的介质 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ 比值的函数。碳稳定同位素变化与温度关系不大,主要取决于生物分馏作用、水体中碳稳定同位素成分、有机质的分解作用和从植物或土壤中获得 CO_2 的可能性^[33]。

2.5 碳酸盐矿物微量-稀土元素激光面扫描成像技术

利用微量元素确定成岩作用所发生的成岩环境已经得到了广泛的认同^[34]。由于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,因此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元素特征。现代浅海碳酸盐矿物以文石(富Sr)和镁方解石(富Mg)占优势,它们在向方解石和白云石转化(稳定化)的过程中,涉及Sr、Mg元素在新形成的碳酸盐成岩矿物和成岩流体之间的重新分配。Na⁺在海水和卤水中是一种相对主要的阳离子,而在稀释水和地下淡水中却是次要元素。Fe和Mn都是多价态的,在海水中的浓度很低,而在地下水和油田卤水中的浓度却很高。渗流带氧化环境有利于Fe³⁺和Mn⁴⁺的存在,而不利Fe²⁺和Mn²⁺的存在;潜流带还原环境下,方解石晶格中可以结合Fe³⁺和Mn⁴⁺,也可以结合Fe²⁺和Mn²⁺。

稀土元素可用于分析沉积、成岩产物形成的氧化还原环境^[35-37]。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的负异常;在埋藏成岩过程中,随着温度升高,Ce³⁺易被还原为难溶解的Ce²⁺、Eu³⁺易被氧化为难溶解的Eu⁴⁺,使Ce和Eu富集出现正异常。

重点实验室拥有超净实验室和激光剥蚀电感

耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS),可以同时开展溶液法和激光法微量及稀土元素测定,检测下限为 10^{-9}mg/g 级。溶液法微量-稀土元素测定需要选取至少50mg的粉末样,主要适用于全岩而非微区结构组分的检测,测得的数据可能代表几种微区结构组分的平均值。激光法微量-稀土元素测定虽然解决了原位微区检测的问题,但与溶液法一样,检测结果仅代表点上的一组数据,不能反映碳酸盐矿物生长过程中微量-稀土元素的变化和成岩环境、成岩介质属性的变化。

针对上述局限性,重点实验室开发了碳酸盐矿物微量-稀土元素激光面扫描成像技术,通过激光法点-线-面扫描,生成微量和稀土元素平面分布图象,直观反映了碳酸盐矿物生长过程中微量-稀土元素、成岩环境和成岩介质属性的变化。该技术与测年技术结合,可以对成岩产物的成因作出更符合地质实际的解释。

2.6 其他地球化学技术简述

除上述4项核心技术外,重点实验室基于多接收电感耦合等离子体质谱仪,在超净实验室里通过化学前处理的优化和新流程开发,形成了微区Sr同位素和Mg同位素测试技术。Sr同位素检测样品量由原先的100mg降为1mg,实现了锶同位素微区高精度检测,解决了微小直径成岩组构锶同位素的检测问题,为成岩环境示踪提供了实验手段。Mg同位素测试技术的开发为白云岩成因研究提供了一种新的技术手段,有巨大的应用潜力,它不仅能够对白云岩的Mg²⁺来源以及白云石化过程等关键问题提供唯一约束,而且结合地球化学模型,还可以对白云石化过程进行半定量-定量研究。

重点实验室拥有激光拉曼谱仪(LabRAM HR800)+显微冷台(Linkam600),可以测定流体包裹体的均一温度、成分和盐度。碳酸盐岩中的流体包裹体记录了成岩矿物形成时的温度和成分等信息,包裹体均一温度与盆地构造-热史结合,可以分析成岩矿物形成的深度、期次、成岩环境。通过不同期次包裹体的研究可以恢复盆地热史、流体场演化和成岩-成藏史。

总之,储层地球化学实验分析技术在储层成因和演化研究中发挥了越来越大的作用,为多参数储层地球化学分析测试和综合解释提供了保障。

3 结 论

实验分析技术在碳酸盐岩沉积储层研究中发挥着越来越重要的作用。岩石组分与结构分析主要包括岩石的矿物组成、化学成分和元素分析,岩石结构组分分析和孔喉的表征等,是碳酸盐岩沉积储层研究的基础。储层地球化学分析主要包括碳酸盐矿物激光 U-Pb 同位素定年,团簇同位素、微区(原位)碳氧锶同位素和微量-稀土元素测定等,主要解决碳酸盐矿物的成因问题。

储层地球化学分析技术总的发展趋势是由全岩溶液法向微区激光原位检测发展,而且激光面扫描技术的引入,使检测成果由提供单点数据向二维、三维成像方向发展,从而更为直观地展现了碳酸盐岩岩石组分与结构、地球化学和孔喉结构特征的平面及立体展布。

参 考 文 献

- [1] FOLK R L. The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature[J]. *Journal of geology*, 1954, 62(4): 344-359.
- [2] WOODHEAD J, HELLSTROM J, MAAS R, et al. "U-Pb" geochronology of speleothems by MC-ICP-MS[J]. *Quaternary geochronology*, 2009, 1(3): 208-221.
- [3] RASBURY E T, COLE J M. Directly dating geologic events: U-Pb dating of carbonates[J]. *Reviews of geophysics*, 2009, 47(3): 4288-4309.
- [4] PICKERING R, KRAMERS J D. A re-appraisal of the stratigraphy and new U-Pb dates at the Sterkfontein homininsite, South Africa[J]. *Journal of human evolution*, 2010, 59(1): 70-86.
- [5] WOODHEAD J, PICKERING R. Beyond 500 ka: progress and prospects in the U-Pb chronology of speleothems, and their application to studies in palaeoclimate, human evolution, biodiversity and tectonics[J]. *Chemical geology*, 2012, 322/323: 290-299.
- [6] HILL C A, POLYAK V J, ASMEROM Y, et al. Constraints on a Late Cretaceous uplift, denudation, and incision of the Grand Canyon region, southwestern Colorado Plateau, USA, from U-Pb dating of lacustrine limestone[J]. *Tectonics*, 2016, 35(4): 896-906.
- [7] LI Qiong, PARRISH R R, HORSTWOOD M S A, et al. U-Pb dating of cements in Mesozoic ammonites[J]. *Chemical geology*, 2014, 376: 76-83.
- [8] COOGAN L A, PARRISH R R, ROBERTS N M W. Early hydrothermal carbon uptake by the upper oceanic crust: insight from in situ U-Pb dating[J]. *Geology*, 2016, 44(2): 147-150.
- [9] ROBERTS N M W, RASBURY T E, PARRISH R R, et al. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology[J]. *Geochemistry, geophysics, geosystems*, 2017, 18(7): 2807-2814.
- [10] GODEAU N, DESCHAMPS P, GUIHOU A, et al. U-Pb dating of calcite cement and diagenetic history in microporous carbonate reservoirs: case of the Urgonian Limestone, France[J]. *Geology*, 2018, 46(3): 247-250.
- [11] ROBERTS N M W, RICHARD W J. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: absolute timing of rift-related fault events on the northeast Atlantic margin[J]. *Geology*, 2016, 44(7): 531-534.
- [12] VAKS A, WOODHEAD J, BAR-MATTHEWS M, et al. Pliocene-Pleistocene climate of the northern margin of Saharan-Arabian Desert recorded in speleothems from the Negev Desert, Israel [J]. *Earth and planetary science letters*, 2013, 368: 88-100.
- [13] MASON A J, HENDERSON G M, VAKS A. An acetic acid-based extraction protocol for the recovery of U,Th and Pb from calcium carbonates for U-(Th)-Pb geochronology[J]. *Geostandards and geoanalytical research*, 2013, 37(3): 261-275.
- [14] NURIEL P, WEINBERGER R, KYLANDER-CLARK A R C, et al. The onset of the Dead Sea transform based on calcite age-strain analyses[J]. *Geology*, 2017, 45(7): 587-590.
- [15] 沈安江, 胡安平, 程婷, 等. 激光原位 U-Pb 同位素定年技术及其在碳酸盐岩成岩-孔隙演化中的应用[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(6): 1062-1074.
- [16] 李伟, 易海永, 胡望水, 等. 四川盆地加里东古隆起构造演化与油气聚集的关系[J]. *天然气工业*, 2014, 34(3): 8-15.
- [17] 袁海锋, 刘勇, 徐昉昊, 等. 川中安平店—高石梯构造震旦系灯影组流体充注特征及油气成藏过程[J]. *岩石学报*, 2014, 30(3): 727-736.
- [18] 魏国齐, 杨威, 杜金虎, 等. 四川盆地震旦纪—早寒武世克拉通内裂陷地质特征[J]. *天然气工业*, 2015, 35(1): 24-35.
- [19] 李宏卫, 曹建勋, 李红中, 等. 油气包裹体在确定油气成藏年代及期次中的应用[J]. *中山大学研究生学刊(自然科学、医学版)*, 2008, 29(4): 29-35.
- [20] 刘文汇, 王杰, 陶成, 等. 中国海相层系油气成藏年代学[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(2): 199-209.
- [21] EILER J M, SCHAUBLE E. ^{18}O - ^{13}C - ^{16}O in Earth's atmosphere [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2004, 68 (23): 4767-4777.
- [22] EILER J M. 'Clumped' isotope geochemistry [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2006, 70(18): A156.
- [23] EILER J M. A practical guide to clumped isotope geochemistry [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2006, 70(18): A157.
- [24] EILER J M. 'Clumped-isotope' geochemistry: the study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues[J]. *Earth and planetary science letters*, 2007, 262(3/4): 309-327.
- [25] SCHAUBLE E A, GHOSH P, EILER J M. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principle lattice dynamics[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2006, 70(10): 2510-2529.
- [26] CAME R E, EILER J M, VEIZER J, et al. Coupling of surface

- temperatures and atmospheric CO₂ concentrations during the Palaeozoic era[J]. *Nature*, 2007, 449(13): 198-202.
- [27] GHOSH P, ADKINS J, AFFEK H, et al. ¹³C-¹⁸O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2006, 70(6): 1439-1456.
- [28] GHOSH P, EILER J M, CAMPANA S E, et al. Calibration of the carbonate 'clumped isotope' paleothermometer for otoliths[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 2007, 71(11): 2736-2744.
- [29] 张若祥, 王兴志, 蓝大樵, 等. 川西南地区峨眉山玄武岩储层评价[J]. *天然气勘探与开发*, 2006, (1): 17-20.
- [30] QING Hairuo, MOUNTJOY E W. Formation of coarsely crystalline hydrothermal dolomite reservoirs in the Presquille barrier, Western Canada Sedimentary Basin[J]. *AAPG bulletin*, 1994, 78: 55-77.
- [31] JONES L M, TAYLOR A R, WINTER D L, et al. The use of the laser microprobe for sample preparation in stable isotope mass spectrometry[J]. *Terra cognita*, 1986, 6: 263.
- [32] 强子同, 马德岩, 顾大镛, 等. 激光显微取样稳定同位素分析[J]. *天然气工业*, 1996, 16(6): 86-89.
- [33] MOORE C H. Carbonate reservoirs: porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001: 444.
- [34] KINSMAN D J J. Interpretation of Sr²⁺ concentration in carbonate minerals and rocks[J]. *Journal of sedimentary petrology*, 1969, 39: 486-508.
- [35] DICKSON J A D. Carbonate mineralogy and chemistry[M]// TUCKER M E, WRIGHT V P. Carbonate sedimentology. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990: 284-313.
- [36] BANNER J L. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis[J]. *Sedimentology*, 1995, 42: 805-824.
- [37] GIVEN R K, WILKINSON B H. Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiogenic sedimentary carbonates [J]. *Journal of sedimentary petrology*, 1985, 55: 109-119.

编辑:张润合

The progress and application of experimental analysis technology for marine carbonate reservoir

HU Anping, SHEN Anjiang, WANG Yongsheng, PAN Liyin, LIANG Feng, LUO Xianying, SHE Min, CHEN Wei, QIN Yujuan, WANG Hui, WEI Dongxiao

Abstract: After nearly ten years of construction and development, the CNPC Key Laboratory of Carbonate Reservoir has preliminarily developed five technical series, including rock composition & structure analysis, reservoir geochemical experiment, pore formation and distribution simulation, reservoir geological modeling and seismic reservoir prediction based on reservoir geological model, which offers a one-stop solution for carbonate sedimentary & reservoir research. This paper focuses on the technical connotation, technical progress and application of two technical series of rock composition & structure analysis and reservoir geochemical experiment. The analysis of rock composition & structure is the most basic work of carbonate sedimentary & reservoir and provides a means for further study of sedimentary & reservoir. The reservoir geochemical experiment mainly includes isotope and element geochemical detection, which has been widely applied in the research of carbonate reservoir genesis and distribution. The laser-ablation U-Pb isotopic dating, carbonate clumped isotope analysis, laser carbon and oxygen isotope online analysis and laser trace-rare earth element mapping are the core techniques of the reservoir geochemical experiment developed in recent years, reflecting technical development trend from whole rock to in-site to mapping in reservoir geochemistry.

Key words: rock composition and structure; reservoir geochemistry; laser-ablation U-Pb dating; cluster isotope; experimental technology; carbonate

HU Anping, First author: PhD, Senior Engineer, mainly engaged in carbonate reservoir research and experimental technology development. Add: PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, No. 920 Xixi Rd., Hangzhou, Zhejiang 310023, China

SHEN Anjiang, Corresponding author: PhD, Professoriate Senior Engineer, mainly engaged in sedimentology and reservoir geology of carbonate. Add: PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, No. 920 Xixi Rd., Hangzhou, Zhejiang 310023, China