

热液白云岩定年方法研究

——以四川盆地二叠系热液白云岩为例

韩月卿^{1,2*}, 张军涛^{1,2}, 韩文彪³, 黄振凯^{1,2}

¹中国石化深部地质与资源重点实验室, 北京

²中国石化石油勘探开发研究院, 北京

³中国石化油田部, 北京

收稿日期: 2022年4月29日; 录用日期: 2022年5月20日; 发布日期: 2022年5月27日

摘要

近期, 四川盆地多口钻井在二叠系热液白云岩储层取得勘探突破, 获得工业气流。然而热液白云岩化作用发生的时期尚存在较大争议, 本次研究通过岩心观察、野外勘察、阴极发光和电子探针测试, 得出以下认识: 1) 四川盆地二叠系热液白云岩储层发育多种热液矿物, 包括鞍形白云石、萤石、闪锌矿以及氟磷灰石等矿物; 2) 经过电子探针热液矿物元素含量的分析, 方解石和白云石中U、Pb含量比其它热液矿物高, 且方解石中U、Pb的含量高于白云石, 斑马状裂缝中发育的巨晶鞍形白云石和方解石进行U-Pb定年的效果比较好; 3) 通过对基质白云岩、鞍形白云石以及方解石的U-Pb定年测试得到, 基质白云岩形成的时间介于230~251 Ma, 鞍形白云石形成的时间介于130~184 Ma, 方解石形成的年龄介于59~82 Ma, 三者岩相学上也是具有对应的先后关系。基于以上研究, 本文建立了一套基于显微观察、阴极发光、电子探针、U-Pb测试的热液矿物定年方法。

关键词

热液白云岩, 定年方法, 四川盆地, 二叠系

Study on Dating Method of Hydrothermal Dolomite

—A Case Study of Hydrothermal Dolomite of Permian Formation in Sichuan Basin

Yueqing Han^{1,2*}, Juntao Zhang^{1,2}, Wenbiao Han³, Zhenkai Huang^{1,2}

¹Key Laboratory of Deep Geology and Resources, SINOPEC, Beijing

²Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing

³Oil-Field Department, SINOPEC, Beijing

*通讯作者。

Abstract

Recently, several wells in Sichuan Basin have made exploration breakthroughs in Permian hydrothermal dolomite reservoirs and obtained industrial gas flow. However, the period when hydrothermal dolomitization occurred is still highly controversial. In this study, core observations, field surveys, cathodoluminescence and electron probe tests led to the following understanding: 1) Permian hydrothermal dolomite reservoirs in the Sichuan Basin develop a variety of hydrothermal minerals, including saddle dolomite, fluorite, sphalerite, and fluorapatite. 2) According to the analysis of hydrothermal mineral element content by electron microprobe, U and Pb contents in calcite and dolomite are higher than those in other hydrothermal minerals, and U and Pb contents in calcite are higher than those in dolomite. The U-Pb dating effect of giant crystal saddle dolomite and calcite developed in zebra-like fractures is better. 3) U-Pb chronology analysis of matrix dolomite, saddle dolomite and calcite shows that the formation time of matrix dolomite is between 230 and 251 Ma, saddle dolomite 130~184 Ma, and calcite is 59~82 Ma. The three also have corresponding sequence relationship in petrography. Based on the above research, a set of hydrothermal mineral dating methods based on microscopic observation, cathodoluminescence, electron microprobe, and U-Pb testing are established.

Keywords

Hydrothermal Dolomite, Dating Method, Sichuan Basin, Permian

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

国外热液白云岩的研究发轫于上世纪八十年代,热液白云化作用以及由此形成的热液白云岩储层所得到的关注和研究与日俱增,逐渐成为一种新的热潮[1]-[7]。越来越多的研究实例证明,与构造活动相关的热液白云岩在世界许多地区的地层记录中都是普遍存在的,如在加拿大西部沉积盆地的泥盆系 Jean Marie 组[8]、Swan Hill 组[9]和密西西比系。近年来四川盆地油气勘探过程中,在川西南平探 1 井[10]、川西北双鱼石构造带[11]、川南井研犍为地区普仁 1 井和川东南泰来 6 井等钻井的中二叠统地层中钻遇大套的优质白云岩储层(图 1),揭示四川盆地中二叠统白云岩储层具有较好的勘探前景。

近年来,关于热液白云岩的争议主要集中在如何确定白云化作用发生的时期及埋藏深度,如何判定白云化流体的来源,如何判断白云化作用发生的热机制等方面。为此,国外研究者在传统的碳氧同位素、锶同位素、常/微量元素、稀土元素、流体包裹体、阴极发光等地球化学研究手段的基础上,国内外学者尝试采用不同的方法来确定热液流体温度,如方解石的 Sm-Nd 定年[12],石英的 Rb-Sr 定年[13],辉绿岩的 U-Pd 定年等。

除此之外,学者也探索了碳酸盐岩 U-Pb 定年等新的测试方法来对方解石进行定年。碳酸盐岩的 U-Pb 定年技术近年来也取得了较大进展,其原理是利用 ^{238}U - ^{206}Pb 和 ^{235}U - ^{207}Pb 两组放射性衰变序列根据等时线和谐图(Tera-Wasserburg 谐和曲线图)法计算碳酸盐岩形成的时间。碳酸盐岩在各种地质环境中都可以

形成，国外研究者对中生代的菊石、新生代的石笋、断层和脆性构造中的方解石、洋壳方解石以及孔隙型储层中的方解石都进行过成功的 U-Pb 定年[14] [15]，尤其是将 U-Pb 定年和 LA-ICP-MS 技术相结合进行原位微区分析，其结果更具有说服力[16]。然而碳酸盐岩形成后常常经历过多期成岩蚀变，很难保证成岩系统的封闭性；且碳酸盐岩的 U、Pb 含量通常较低，对仪器检测灵敏度要求较高，这也是当前制约 U-Pb 定年技术在碳酸盐岩领域广泛应用的一个重要因素。同时，前人所做的 U-Pb 定年研究基本围绕 U-Pb 含量较高的方解石进行，样品测试量大，没有系统的选样方法，且尚未针对白云岩开展过精细的 U-Pb 定年选样及测试。在白云化作用发生时期(即白云岩形成年龄)的推断方面，前人对盆地流体的研究主要以定性分析为主，矿物间的切割关系只能大致地判断矿物形成的先后顺序，受测试技术限制对流体活动年代研究较少，准确的白云岩形成的地质年代尚无法获知。

本次研究基于四川盆地野外露头 and 钻井实测，对四川盆地海相层系热液白云岩储层岩心观察、野外勘察、显微观察、电子探针测试及 U-Pb 定年测试开展系统研究。

2. 地质背景

四川盆地中二叠统包括栖霞组和茅口组，下覆地层为下二叠统梁山组滨岸沼泽相含煤碎屑岩，受东吴运动影响，顶部与上二叠统龙潭组含煤碎屑岩或吴家坪组硅质页岩呈不整合接触。栖霞组分为 2 个岩性段，一段主要为深灰色薄层泥质灰岩与中薄层生屑泥晶灰岩，二段为灰色中厚层生屑灰岩，局部地区见白云化[17]。栖霞组厚度介于 30~310 m，平均厚度约 125 m。茅口组分为四段，茅一段主要发育灰色、深灰色生物碎屑灰岩夹泥质灰岩，富含有机质；茅二段发育浅灰色、灰白色生物碎屑灰岩，夹灰褐色厚层状泥质灰岩，局部地区有机质丰富；茅三段主要以浅灰色、灰白云质灰岩为主；茅四段部分地区因剥蚀而保存不全，主要发育灰色生物碎屑灰岩，川西北部分地区发育硅质页岩。茅口组总体厚度介于 190~250 m。中二叠统白云岩储层主要发育在栖霞组二段和茅口组二段、三段，岩性是晶粒白云岩和斑状灰质白云岩，晶粒白云岩包括中细晶白云岩和残余颗粒中细晶白云岩，有效储层主要分布在晶粒白云岩中，而斑状灰质白云岩储层较差(图 1)。

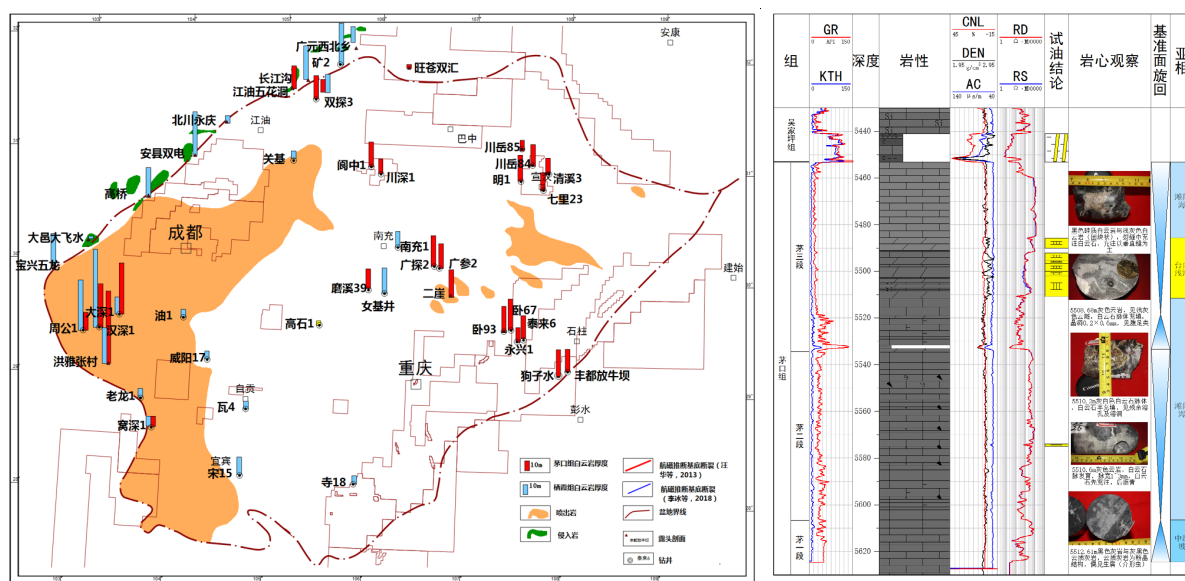


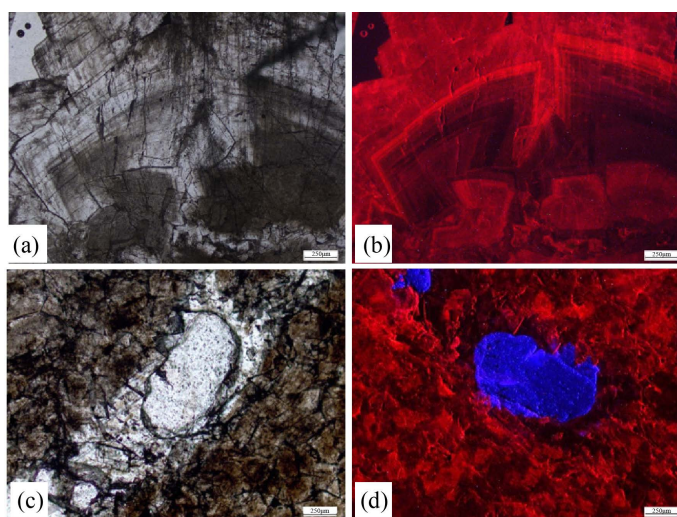
Figure 1. Permian dolomite distribution and lithology comprehensive histogram in Sichuan Basin
图 1. 四川盆地二叠系白云岩展布图与岩性综合柱状图

3. 热液矿物岩石学特征

四川盆地西部中二叠统白云岩地层中的热液矿物的主要类型有鞍形白云石、伊利石、萤石、氟磷灰石、石英、重晶石和黄铁矿(也包括作为碳酸盐矿物的菱铁矿)等。

3.1. 鞍形白云石

鞍形白云石主要在茅二段中上部和茅三段底部发育, 主要为它形晶, 晶体大小介于 $250\ \mu\text{m}\sim 2\ \text{mm}$, 晶体呈马鞍状, 晶面发生明显弯曲变形, 具有弧状边缘。阴极发光下可见多期环带状发育, 晶体内部颜色较暗, 呈暗红色, 外部边缘较亮, 呈正红色(图 2(a), 图 2(b))。



(a) 鞍形白云石, 单偏光(-), 茅口组, 泰来 601 井; (b) 鞍形白云石, 阴极发光, 茅口组, 泰来 601 井; (c) 裂缝中发育萤石, 单偏光(-), 茅口组, 川深 1 井; (d) 裂缝中发育萤石, 萤石呈蓝色, 阴极发光, 茅口组, 川深 1 井

Figure 2. Saddle dolomite and fluorite

图 2. 鞍形白云石与萤石

3.2. 萤石

萤石晶体赋存在裂缝脉中, 突起为负突起中度, 糙面显著, 常出现两组甚至三组交叉的解理裂缝, 阴极发光下呈蓝色(图 2(c), 图 2(d))。萤石来自火山岩浆, 在岩浆冷却过程中, 被岩浆分离出来的气水溶液内含氟, 在溶液沿裂隙上升的过程里, 气水溶液中的氟离子与周围岩石中的钙离子结合, 形成氟化钙, 冷却结晶后即形成萤石。

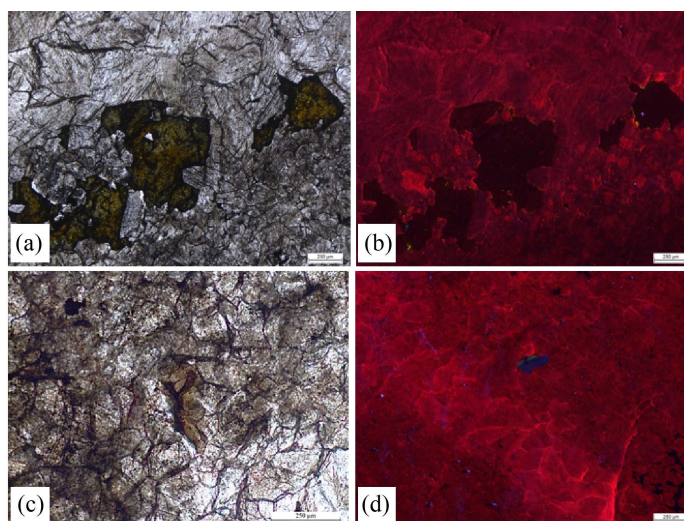
3.3. 闪锌矿

闪锌矿(ZnS)主要赋存于热液白云石脉中, 常呈粒状或致密块状, 单偏光下呈黄褐色, 正突起很高, 反射光下具金刚光泽, 阴极发光射线下不发光(图 3(a), 图 3(b))。闪锌矿常与硅质和沥青质伴生, 指示热液改造作用, 在 TL601 井的岩心上肉眼可见。

3.4. 氟磷灰石

氟磷灰石在单偏光下呈褐黄色, 呈自形晶且晶体很小, 阴极发光射线下不发光(图 3(c), 图 3(d))。氟

磷灰石是磷灰石最常见的表现形式。氟磷灰石是火成岩及变质岩中最常见的一种副矿物，在碳酸盐岩中与热液白云岩伴生。



(a) 闪锌矿，单偏光(-)，茅口组，泰来 601 井；(b) 闪锌矿，阴极发光，茅口组，泰来 601 井；(c) 氟磷灰石，单偏光(-)，茅口组，泰来 601 井；(d) 氟磷灰石，阴极发光，茅口组，泰来 601 井

Figure 3. Sphalerite and fluorapatite
图 3. 闪锌矿与氟磷灰石

4. 实验室定年方法

4.1. 定年测试原理

激光剥蚀高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(LA-HR-ICPMS)广泛用于锆石的 U-Pb 定年，与同位素稀释法质谱测量设备相比，该测试技术具有空间分辨率高、测试效率高的优势，可用于矿物或岩石的微区分析。但是，方解石激光原位 U-Pb 定年虽然在测年原理上与锆石激光原位 U-Pb 定年上一致，均是基于 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的放射性衰变原理。然而其测试难点在于方解石中的 U、Pb 含量普遍比锆石低 2~4 个数量级，而方解石中铀大多数样品铀的含量都小于 100×10^{-9} 。这也意味着，对方解石开展激光原位 U-Pb 年代学分析时，其测试信号非常弱，获取高精度的年龄数据难度大；另外，方解石普通铅占比高，给普通铅的扣除带来很大困难[14]。

碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年技术能否获得成功很大程度上取决于前期基础工作的细致程度。这些基础工作包括岩心观察与描述、野外剖面实测、样品采集、铸体薄片、阴极发光、扫描电镜观察等。通过这些微观鉴定和成岩观察，配合细致的野外地质调查和取样，进而准确划分方解石形成期次，是碳酸盐矿物激光原位 U-Pb 定年技术成功应用的关键，应引起重视。

4.2. 定年测试流程

本研究在澳大利亚昆士兰大学放射成因同位素实验室和中石化石油勘探开发研究院构造与沉积储层实验室完成。研究过程主要包括：用切割对岩石目标研究区域进行切割，制成可用于定年的岩石样品；将样品进行灌胶制靶处理；在抛光机上对样品表面进行抛光；在显微镜选择定年测试的点位并进行标注；调试 U-Pb 定年仪器，采用激光剥蚀系统和 Thermo iCap RQ 四级杆 ICP-MS 对样品进行预扫描，选出已

标注点位中 U-Pb 含量较高的位置, 再使用 LA-MC-ICPMS 进行激光剥蚀; 处理检测得到的数据, 并使用 Tera-Wassenburg 谱和图计算碳酸盐矿物的 U-Pb 年龄(图 4)。

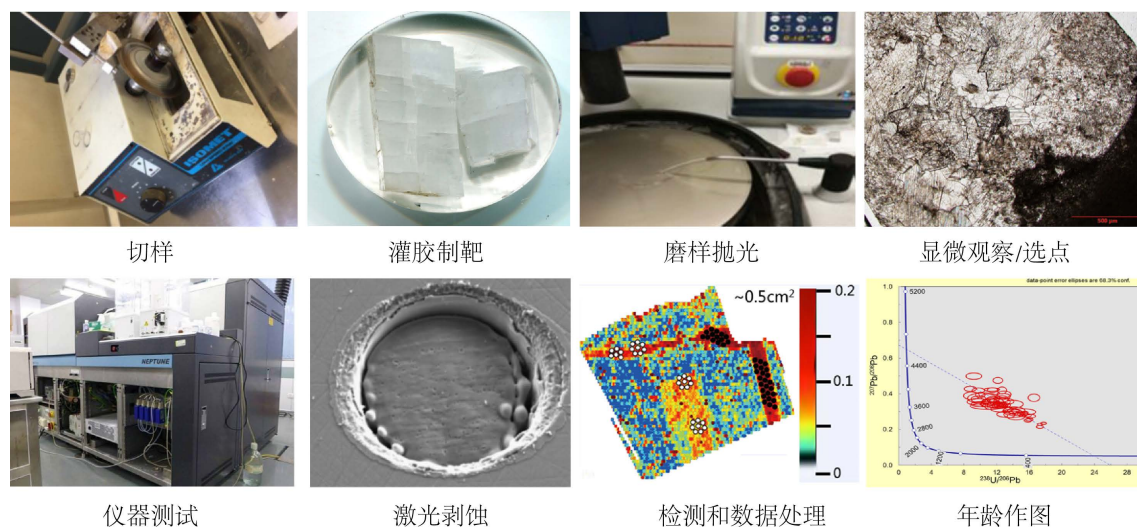


Figure 4. Carbonate U-Pb dating process
图 4. 碳酸盐岩 U-Pb 定年流程

4.3. 热液矿物定年预处理方法

激光原位 U-Pb 定年技术起步较晚, 对设备要求较高, 该方法还存在一些亟需解决的问题。理想的方解石标样需要满足以下条件: 样品均一性好, 放射性 Pb 同位素含量高, 普通 Pb 的含量低, U 同位素的信号适中, 与测试样品中 U 含量相差不大[18]。激光原位 U-Pb 定年技术能否获得成功很大程度上取决于前期基础工作的细致程度。这些基础工作包括岩心观察与描述、野外剖面实测、样品采集、铸体薄片、阴极发光、扫描电镜观察等。通过这些微观鉴定和成岩观察, 配合细致的野外地质调查和取样, 进而准确划分方解石形成期次, 是激光原位方解石 U-Pb 定年技术成功应用的关键。

据前所述, 理想的需要满足以下条件: 样品均一性好, 放射性 Pb 同位素含量高(>98%), 普通 Pb 的含量低(<1 ppm), U 同位素的信号适中(~0.5 ppm), 与测试样品中 U 含量差不多(Chew *et al.*, 2014)。因此本次研究在选样过程中补充热液矿物预处理方法, 流程包括通过偏光显微镜与阴极发光仪器鉴定薄片内的矿物, 通过电子探针测试矿物的 U-Pb 含量, 然后挑选符合条件热液矿物样品(图 5)。

经过样品预处理, 可提高定年选样成功率:

(1) 精确识别与热液流体活动相关的鞍形白云石、萤石、石英等热液矿物, 并观察热液矿物晶体内部结构特征。

(2) 经过电子探针测试热液矿物元素含量的分析, 方解石和白云石中 U、Pb 含量比其它热液矿物高, 且方解石中 U、Pb 的含量高于白云石。斑马状裂缝中发育的巨晶鞍形白云石和方解石进行 U-Pb 定年的效果比较好(图 6)。

4.4. 定年测试结果分析

通过对基质白云岩、鞍形白云石、巨晶方解石的 U-Pb 测试得到, 基质白云岩形成的时间范围主要在 230~251 Ma, 晶粒较细, 主要是在浅埋藏白云岩化过程中形成, 白云岩化流体来自海水; 鞍形白云石主要充填在基质白云岩的孔洞中, 其形成时间介于 130~184 Ma, 是由深部热液流体在白云岩孔洞缝中充填

沉淀而成；巨晶方解石形成的年龄范围在 59~82 Ma，晚于鞍形白云石，与显微观察的成岩序列现象一致，主要与喜马拉雅期构造抬升导致的成岩流体侵入有关，后期的流体也溶解和交代了部分早期的白云岩，发育溶孔、溶缝和去白云岩化现象。

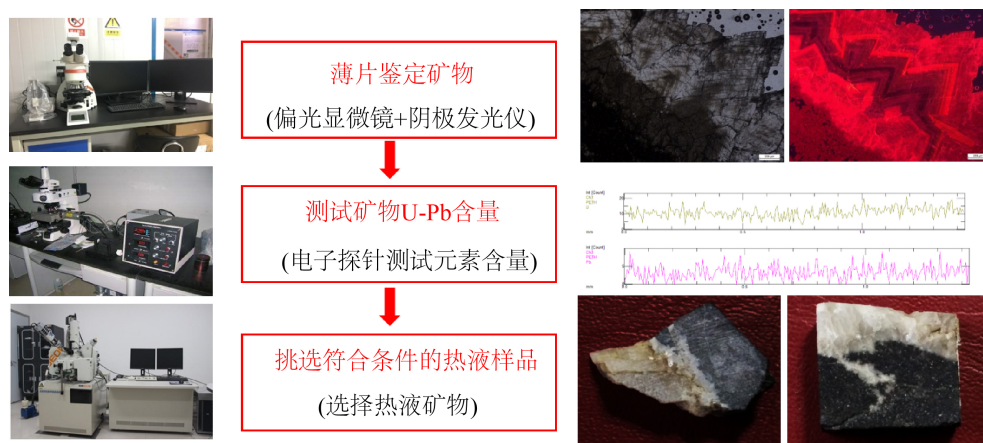


Figure 5. Hydrothermal mineral pretreatment process
图 5. 热液矿物预处理方法流程

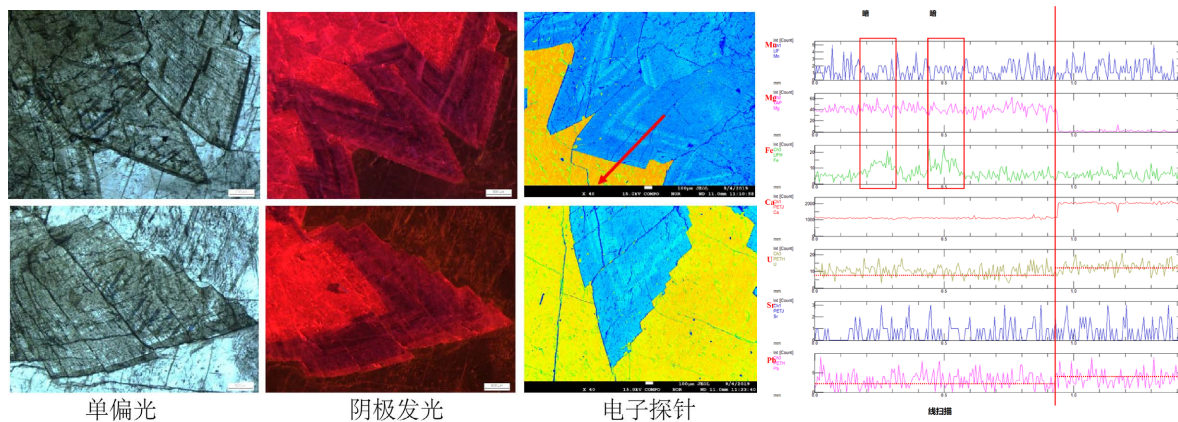


Figure 6. Micro-observation and electron microprobe results of saddle dolomite
图 6. 鞍形白云石的显微观测与电子探针结果显示

5. 热液白云岩定年方法的研究意义

进入中国海相盆地碳酸盐岩地层中寻找油气是近年中国油气勘探的趋势之一。近年来，对四川盆地白云岩储层的油气勘探相继取得了重要进展，储量和产量逐年上升。油气需求于供给的不匹配使得油气勘探的投入力度会继续加大。

四川盆地多套海相层系都发育热液白云岩，在其中钻获了一批高产气井，展现出良好的天然气勘探前景。确定热液白云岩活动时间是热液白云岩储层建模的一个重要环节，但是目前的技术手段很难确定准确时间，因此对四川盆地海相层系热液流体的活动时间存在较大争议。急需建立一系列热液矿物定年的判识方法，对于指导热液白云岩储层的建模，对天然气勘探有重要的意义。

6. 结论

通过对四川盆地海相层系热液白云岩储层岩心观察、野外勘察、显微观察、电子探针测试以及 U-Pb

定年测试, 本次研究得到以下认识:

1) 四川盆地二叠系热液白云岩储层发育多种热液矿物, 包括鞍形白云石、萤石、闪锌矿以及氟磷灰石等矿物。

2) 经过电子探针对热液矿物元素含量的分析, 方解石和白云石中 U、Pb 含量比其它热液矿物高, 且方解石中 U、Pb 的含量高于白云石。斑马状裂缝中发育的巨晶鞍形白云石和方解石进行 U-Pb 定年的效果比较好。

3) 通过对基质白云岩、鞍形白云石以及方解石的 U-Pb 年代学分析得到, 基质白云岩形成的时间介于 230~251 Ma, 鞍形白云石形成的时间介于 130~184 Ma, 方解石形成的年龄介于 59~82 Ma, 三者在岩相学上也是具有对应的先后关系。

4) 本此研究建立了一套基于显微观察、阴极发光、电子探针、U-Pb 测试的热液矿物定年方法。

项目来源

国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目(U19B6003); 中国科学院 A 类战略性先导项目(XDA14010201)。

参考文献

- [1] Cervato, C. (1990) Hydrothermal Dolomitization of Jurassic-Cretaceous Limestones in the Southern Alps (Italy): Relation to Tectonics and Volcanism. *Geology*, **18**, 458-461. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018<0458:HDOJCL>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<0458:HDOJCL>2.3.CO;2)
- [2] Mountjoy, E.W., Qing, H. and McNutt, R.H. (1992) Strontium Isotopic Composition of Devonian Dolomites, Western Canada Sedimentary Basin: Significance of Sources of Dolomitizing Fluids. *Applied Geochemistry*, **7**, 59-75. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(92\)90015-U](https://doi.org/10.1016/0883-2927(92)90015-U)
- [3] Qing, H. and Mountjoy, E.W. (1994) Rare Earth Element Geochemistry of Dolomites in the Middle Devonian Presquille Barrier, Western Canada Sedimentary Basin: Implications for Fluid-Rock Ratios during Dolomitization. *Sedimentology*, **41**, 787-804. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1994.tb01424.x>
- [4] Machel, H.G. (2004) Concepts and Models of Dolomitization: A Critical Reappraisal. *Geological Society, London, Special Publications*, **235**, 7-63. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02>
- [5] Davies, G.R. and Smith Jr, L.B. (2006) Structurally Controlled Hydrothermal Dolomite Reservoir Facies: An Overview. *AAPG Bulletin*, **90**, 1641-1690. <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- [6] Pan, L., Hu, A., Liang, F., et al. (2021) Diagenetic Conditions and Geodynamic Setting of the Middle Permian Hydrothermal Dolomites from Southwest Sichuan Basin, SW China: Insights from in situ U-Pb Carbonate Geochronology and Isotope Geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, **129**, 105080. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105080>
- [7] Centrella, S., Beaudoin, N.E., Koehn, D., et al. (2022) How Fluid-Mediated Rock Transformations Can Mimic Hydro-Fracturing Patterns in Hydrothermal Dolomite. *Marine and Petroleum Geology*, **140**, 105657. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105657>
- [8] Wendte, J. (2006) Origin of Molds in Dolostones Formed by the Dissolution of Calcitic Grains: Evidence from the Swan Hills Formation in West-Central Alberta and Other Devonian Formations in Alberta and Northeastern British Columbia. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **54**, 91-109. <https://doi.org/10.2113/gscpgbull.54.2.91>
- [9] Davies, G.R. and Wendte, J. (2005) Major Dolostone Reservoir Types, Outcrop and Subsurface Analogues, Western Canada: Distinct Types or Continuum In: *American Association of Petroleum Geologists-Canadian Society of Petroleum Geologists*, Joint Convention, Calgary, Field Trip Guidebook, 84.
- [10] 张本健, 尹宏, 李荣容, 等. 四川盆地西南部平探 1 井中二叠统栖霞组天然气勘探新突破及其意义[J]. 天然气工业, 2020, 40(7): 34-41.
- [11] 李荣容, 杨迅, 张亚, 等. 川西北地区双鱼石区块二叠系栖霞组气藏储层特征及高产模式[J]. 天然气勘探与开发, 2019, 42(4): 19-27.
- [12] Su W, Hu R, Xia B, et al. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3-4): 269-274. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.030>

-
- [13] Dong, S., You, D., Guo, Z., *et al.* (2018) Intense Silicification of Ordovician Carbonates in the Tarim Basin: Constraints from Fluid Inclusion Rb-Sr Isotope Dating and Geochemistry of Quartz. *Terra Nova*, **30**, 406-413. <https://doi.org/10.1111/ter.12356>
- [14] Roberts, N.M.W. and Walker, R.J. (2016) U-Pb Geochronology of Calcite-Mineralized Faults: Absolute Timing of Rift-Related Fault Events on the Northeast Atlantic Margin. *Geology*, **44**, 531-534. <https://doi.org/10.1130/G37868.1>
- [15] Godeau, N., Deschamps, P., Guihou, A., *et al.* (2018) U-Pb Dating of Calcite Cement and Diagenetic History in Microporous Carbonate Reservoirs: Case of the Urgonian Limestone, France. *Geology*, **46**, 247-250. <https://doi.org/10.1130/G39905.1>
- [16] Rasbury, E.T. and Cole, J.M. (2009) Directly Dating Geologic Events: U-Pb Dating of Carbonates. *Reviews of Geophysics*, **47**, 1-27. <https://doi.org/10.1029/2007RG000246>
- [17] 刘文栋, 钟大康, 孙海涛, 等. 川西北中二叠统栖霞组沉积特征及古地貌响应[J]. 沉积学报, 2021, 39(5): 1275-1291.
- [18] Chew, D.M., Petrus, J.A. and Kamber, B.S. (2014) U-Pb LA-ICPMS Dating Using Accessory Mineral Standards with Variable Common Pb. *Chemical Geology*, **363**, 185-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.006>