

# 川东邻水-渝北地区石炭系古岩溶储层稀土元素地球化学特征

胡忠贵<sup>1</sup>, 郑荣才<sup>1</sup>, 周刚<sup>1</sup>, 陈守春<sup>2</sup>, 李爽<sup>2</sup>, 文其兵<sup>2</sup>

(1. 成都理工大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059;

2. 中国石油西南油气田分公司 重庆气矿, 重庆 400021)

**摘要:** 石炭系黄龙组岩溶岩系是川东邻水-渝北地区天然气藏最重要的储层类型之一, 依据岩溶岩的结构特征, 将黄龙组岩溶岩系划分为弱溶蚀岩溶岩、中等溶蚀多孔状岩溶岩、强溶蚀角砾状岩溶岩和强溶蚀交代次生灰质岩溶岩等4种类型。岩溶岩中发育有淡水方解石和淡水白云石2种胶结物类型, 以及再埋藏期沉淀的热液异形白云石。稀土元素分析结果表明, 不同岩石结构、成分和不同溶蚀强度的岩溶岩及其胶结物的地球化学特征有显著差异, 证明稀土元素的迁移、配分、富集和异常效应不仅可以判别岩溶过程中的流体性质和古水文条件, 同时也可作为评价和预测古岩溶储层的重要标志之一。

**关键词:** 石炭系; 黄龙组; 古岩溶; 稀土元素; 地球化学; 川东邻水-渝北地区

中图分类号: P618.7; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)01-0037-08

## REE geochemical characteristics of paleokarst reservoirs in Huanglong Formation of Linshui (eastern Sichuan) - northern Chongqing area

HU Zhong-gui<sup>1</sup>, ZHENG Rong-cai<sup>1</sup>, ZHOU Gang<sup>1</sup>, CHEN Shou-chun<sup>2</sup>, LI Shuang<sup>2</sup> and WEN Qi-bing<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Chongqing Gas District of Southwest Oil and Gas Company of CNPC, Chongqing 400021, China)

**Abstract:** The carbonatite paleokarst rocks of Upper Carboniferous Huanglong Formation constitute one of the most important natural gas reservoirs in Linshui of eastern Sichuan - northern Chongqing area. Based on structural features of karst rocks, the authors have divided the karst rocks of Huanglong Formation into four types, namely slightly corroded karst rock, medium-degree corroded and porous karst rocks, strongly corroded brecciated karst rocks and strongly corroded and altered secondary gray-karst rocks. Moreover, two types of cements of limnic calcite and limnic dolomite and hydrothermal dolomite of reburial period are included in the karst rocks. A synthetic analysis of geochemical characteristics of rare earth elements has led to the conclusion that karst rocks or cements of different rock textures, components and corrosion intensities obviously have different REE geochemical characteristics. It is thus thought that the migration, distribution, enrichment and abnormal effects of the REE can not only be used to distinguish fluid properties and paleo-hydrologic conditions but also serve as one of the important indicators for evaluating and forecasting paleokarst rock reservoirs.

**Key words:** Carboniferous; Huanglong Formation; paleokarst; rare earth elements; geochemistry; Linshui of eastern Sichuan - northern Chongqing area

碳酸盐岩的稀土元素地球化学特征是碳酸盐岩成因分析中的重要证据之一(Hairuo and Mountjoy, 1994;郑荣才等,1997a;强子同,2007),近年来稀土元素研究成果已广泛地应用到碳酸盐岩石学(Banner *et al.*,1988;郑荣才等,1997a;张廷山等,1998;李军等,2007)、岩相古地理和储层地质学等研究领域(高长林,1992;吴明清等,1992;雷国良等,1994;李景阳等,1998;鲁洪波等,1999;李定龙,1999,2000;李定龙等,1999;刘建清等,2008),但在碳酸盐古岩溶储层中的应用,国内外研究成果相对较少(雷国良等,1994;李景阳等,1998;李定龙,1999,2000;李定龙等,1999;鲁洪波等,1999)。本文就川东邻水-渝北地区黄龙组古岩溶储层的稀土元素地球化学特征及其岩溶过程的流体性质、古水文条件展开讨论,对预测和评价此类储层提供有关的地质-地球化学信息。

## 1 区域地质概况

川东邻水-渝北地区位于四川省东部和重庆市北部,地理位置上跨越了重庆市的渝北区、北碚区和四川省东部的邻水县、华蓥山市,面积约3 900 km<sup>2</sup>(图1)。上石炭统黄龙组为该地区天然气主要产层,储层属于古岩溶成因类型(郑荣才等,1996,2003)。区内发育有邻北、板桥、板东、座洞崖、铜锣峡、相国寺、相东和环山等次一级构造控制的黄龙组气藏,具备巨大的勘探开发潜力。

研究区石炭系由于受海西早期强烈构造隆升和侵蚀作用影响,只残存不完整的上石炭统黄龙组不整合超覆于中志留统韩家店组暗色泥页岩之上,其顶被下二叠统梁山组不整合超覆(图2)。通过对研究区内30余口钻井黄龙组取心井段的岩心系统描述,大量的薄片鉴定及古生物资料分析,把黄龙组由下而上划分为3个岩性段(郑荣才等,1995):一段(C<sub>2</sub>hl<sup>1</sup>)为去膏化或去白云化次生灰岩与泥-微晶白云岩互层组合,夹有次生灰质岩溶角砾岩;二段(C<sub>2</sub>hl<sup>2</sup>)为颗粒白云岩、粉-细晶白云岩和微晶白云岩互层组合,夹有白云质岩溶角砾岩;三段(C<sub>2</sub>hl<sup>3</sup>)为微亮晶粒屑灰岩与粒屑微晶灰岩和泥-微晶灰岩互层组合,夹有灰质岩溶角砾岩。如果说白云岩化作用是储层孔隙发育的基础,那么贯穿于黄龙组的岩溶作用是扩大储层范围、提高储层级别的关键。

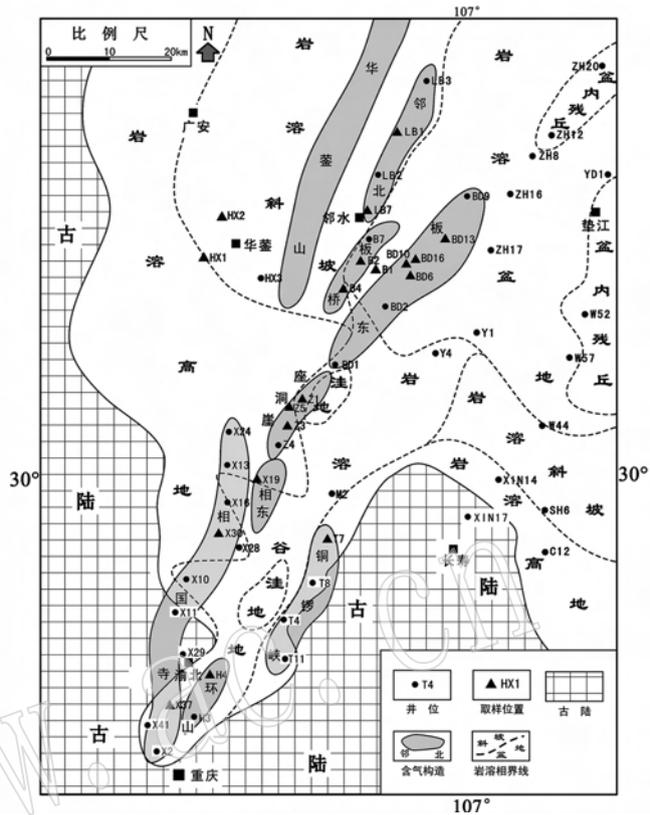


图1 研究区概况及黄龙组古岩溶地貌示意图

Fig. 1 Overview of the study area and sketch map of paleokarst physiognomy

## 2 样品采集与分类

### 2.1 样品采集

为了解川东邻水-渝北地区黄龙组古岩溶流体特征,本文开展了稀土元素地球化学特征分析。本次取样48件,采样点基本覆盖了区内所有含气构造(图1),各类型样品以其岩石学特征为分类基础,分为非岩溶岩类、岩溶岩类、胶结物和热液异形白云石4种基本类型。所有分析岩样均采自岩心,取样时避开了构造破碎带,每个样品都配有铸体薄片和进行了镜下鉴定,保证样品分类的可靠性。样品在玛瑙研钵中研磨,过200目筛,用透明绘图纸包装备用。样品测试由成都理工大学应用核技术研究所处理并送西南核物理与化学研究所的池式反应堆照射,以仪器中子活化分析法(INAA)检测出La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Yb、Lu 8种稀土元素。

### 2.2 样品分类

#### 2.2.1 非岩溶岩类

该类包括未溶蚀的正常海相泥-微晶灰岩和准

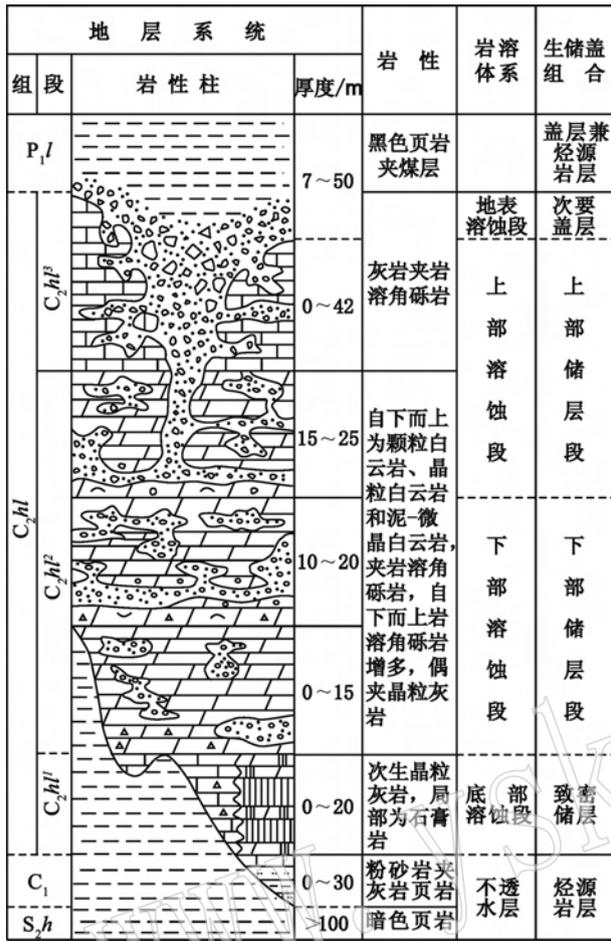


图 2 川东地区黄龙组岩性与古岩溶体系综合柱状图(据郑荣才等,2003)

Fig. 2 Comprehensive column of lithology and paleokarst system of Carboniferous Huanglong Formation in eastern Sichuan area (after Zheng Rongcai *et al.*, 2003)

同生期形成的微晶白云岩,此类岩石非常致密,不具储集意义,其稀土元素分析结果和地球化学特征作为岩溶岩样品的对比标准。

### 2.2.2 岩溶岩类

关于古岩溶定义存在一定分歧,本次研究将包括川东邻水-渝北地区在内的四川盆地东部于晚石炭世发生的大规模岩溶作用,确定为与海西早期云南运动构造隆升事件有关的区域性古岩溶类型(郑荣才等,2003)。本文根据大气淡水对原岩的溶蚀改造强度和产物结构特征(包括被溶蚀的基质岩、原地洞穴垮塌堆积物、洞穴中外来的或化学沉积的充填物,以及未垮塌和无明显位移的岩溶角砾岩),将黄龙组岩溶岩划分为下述 4 种类型。

(1) 弱溶蚀岩溶岩:为较致密的微晶灰岩、颗粒灰岩和白云岩遭受早期渗流带大气水轻微溶蚀作用

的产物,物性较差,仅发育少量溶孔和溶缝,孔隙度为 2%~5%,渗透率为  $0.1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,为裂缝型低孔、低渗储集岩,主要发育于 C<sub>2</sub>h<sup>3</sup> 段。

(2) 中等溶蚀多孔状岩溶岩:多为颗粒或晶粒白云岩遭受早-中期渗流-活跃潜流带大气水连续溶蚀作用的产物(郑荣才等,1996,2003),各种溶孔、溶洞、溶缝和构造裂缝都较发育,孔隙度为 6%~16%,渗透率为  $10 \times 10^{-3} \sim 100 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,连通性和物性普遍较好,多数属于裂缝-孔隙型中-高孔、中-高渗储集岩。研究区黄龙组气藏主力产层的储层大多数为此类型,主要发育于 C<sub>2</sub>h<sup>2</sup> 段。

(3) 强溶蚀角砾状岩溶岩:充填洞穴的岩溶角砾岩,是基质岩在中-晚期活跃潜流带大气水连续强烈溶蚀垮塌后的洞穴原地堆积体,或为暗河搬运堆积的产物。角砾成分视溶蚀层位的岩性而定,按结构-成因分类方案(郑荣才等,1996),可细分为灰质岩溶角砾岩、白云质岩溶角砾岩、次生灰质岩溶角砾岩和复成分岩溶角砾岩。角砾中常发育有较多溶孔和溶缝,一般以白云质角砾的溶蚀孔、缝更为发育,因此白云质岩溶角砾岩储集物性较好。孔隙度为 6%~12%,渗透率  $1 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,以裂缝-孔隙型中孔、中-低渗储层为主,为黄龙组气藏次要储层类型,于各岩性段都有发育,但以 C<sub>2</sub>h<sup>2</sup> 段的白云质岩溶角砾岩最为发育。

(4) 强溶蚀交代次生灰质岩溶岩:仅发育于 C<sub>2</sub>h<sup>1</sup> 段,为膏云岩或云膏岩在活跃-静滞潜流带经晚期大气水强烈溶蚀发生去膏去云化、原地角砾化、垮塌及充填洞穴的系列岩溶作用产物(郑荣才等,1996),在次生晶粒灰岩中往往发育有残余的斑马构造和铁丝鸡笼构造。由于岩溶岩的溶蚀孔、洞、缝大多数被晚期方解石强烈充填,孔隙度仅为 1%~4%,渗透率  $\leq 1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,物性差,以裂缝型低孔低渗储层为主。

### 2.2.3 胶结物

主要为淡水方解石和淡水白云石两种矿物,前者呈晶簇状或等轴粒状集合体,以充填角砾间的空隙和较大溶蚀孔、洞、缝为主,大多数属于渗流-活跃潜流带沉淀物,局部呈连晶块状,属于静滞潜流带沉淀物;后者多以明亮的自形晶出现,多为渗流带大气水沉淀物,常与方解石胶结物共生。

### 2.2.4 热液异形白云石

为晚成岩期沿古岩溶孔洞和溶缝充填的中-粗晶、巨晶异形白云石,以晶体粗大、晶面呈马鞍状和

具有波状消光现象为显著特征,在黄龙组古岩溶储层中常见,属于深埋藏热液沉淀物,常与黄铁矿共生。

### 3 黄龙组古岩溶储层稀土元素地球化学特征

稀土元素(REE)作为一个群体,它们既具有化学行为的稳定一致性,同时又存在相互分馏的特点。岩溶作用过程中随环境变化,稀土元素一定程度上也必将发生迁移转换,并以新的产出或赋存状态聚集于岩石中。因而在岩溶岩中保存记录有指示岩溶发育环境的元素组合特征。因此,通过岩溶岩稀土元素含量变化规律及有关特征研究,利用其“示踪”

作用,即可研究其迁移聚集规律,从而查明岩溶作用的某些特点,并利用其作为岩溶环境的判别标志(李定龙,1999,2000)。如利用REE的分布和配分模式能可靠地提供物质来源信息(Banner *et al.*, 1988);而 $\delta\text{Ce}$ 和 $\delta\text{Eu}$ 异常可用以判别开放环境中沉淀碳酸盐矿物的流体物理化学条件,如 $\delta\text{Ce}$ 向低值方向迁移的负异常为氧化性流体环境标志,而Eu的负异常则出现在碱性还原或低温流体环境中(雷国良等,1994;刘建清等,2008)。

各类碳酸盐岩样品REE组成特征见表1,其配分模式均采用球粒陨石(Boynton, 1984)标准化(图3、图4),下面将对每种对比样品和岩溶岩类的稀土元素地球化学特征进行具体分析和讨论。

表1 各类非岩溶岩、岩溶岩和胶结物等稀土元素特征

Table 1 REE Distribution of different carbonate rocks, karstified rocks and cements

岩溶岩分类	岩性	样品数	$w_B/10^{-6}$											
			La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	$\Sigma\text{REE}$	$\delta\text{Ce}$	$\delta\text{Eu}$	(La/Lu) <sub>N</sub>
非岩溶岩	泥-微晶灰岩	2	12.840	21.345	10.175	3.000	0.570	0.655	1.145	0.172	49.90	0.90	0.53	74.65
	微晶白云岩	4	0.725	1.385	0.660	0.083	0.023	0.016	0.055	0.010	2.96	0.99	0.82	72.50
岩溶岩	弱溶蚀 颗粒-晶粒白云岩	9	4.321	8.413	4.537	1.064	0.238	0.217	0.459	0.062	19.31	0.91	0.72	69.69
	中等溶蚀 溶孔颗粒白云岩	11	5.050	8.686	4.239	0.955	0.189	0.199	0.512	0.065	19.90	0.80	0.63	77.69
	强溶蚀 白云质角砾	4	5.013	8.748	4.728	1.488	0.478	0.330	0.488	0.060	21.33	0.79	0.88	83.55
	角砾状 白云质基质	2	4.810	7.600	3.945	0.690	0.160	0.125	0.300	0.040	17.67	0.90	0.74	120.25
	强烈溶蚀交代和角砾化次生灰岩 含次生晶粒灰岩	2	1.335	2.110	1.480	0.470	0.110	0.100	0.190	0.025	5.82	0.78	0.70	53.40
胶结物	淡水方解石	5	1.242	2.706	1.380	0.277	0.056	0.040	0.088	0.016	5.81	1.00	0.67	77.63
	淡水白云石	4	2.180	4.520	2.690	0.675	0.110	0.134	0.135	0.017	10.46	0.97	0.54	128.24
热液异形白云石		2	0.970	2.065	1.295	0.325	0.090	0.055	0.140	0.017	4.96	0.95	0.87	57.06
球粒陨石(Boynton, 1984)			0.310	0.808	0.600	0.195	0.074	0.047	0.209	0.032				

注: $\delta\text{Ce} = 2(\text{Ce}_{\text{样品}}/\text{Ce}_{\text{球粒陨石}})/(\text{La}_{\text{样品}}/\text{La}_{\text{球粒陨石}} + \text{Nd}_{\text{样品}}/\text{Nd}_{\text{球粒陨石}})$ ;  $\delta\text{Eu} = 2(\text{Eu}_{\text{样品}}/\text{Eu}_{\text{球粒陨石}})/(\text{Sm}_{\text{样品}}/\text{Sm}_{\text{球粒陨石}} + \text{Tb}_{\text{样品}}/\text{Tb}_{\text{球粒陨石}})$ 。

#### 3.1 稀土元素组成特征

所有样品 $\Sigma\text{REE}$ 值变化范围较大,变化范围为 $2.96 \times 10^{-6} \sim 49.9 \times 10^{-6}$ ,平均值 $14.92 \times 10^{-6}$ (表1),总体上处于正常海相碳酸盐岩 $\Sigma\text{REE}$ 变化范围内(海相碳酸盐岩 $\Sigma\text{REE}$ 一般低于 $100 \times 10^{-6}$ ,Hairuo Qing and Mountjoy, 1994; 强子同, 2007)。不同的岩石类型具有不同的 $\Sigma\text{REE}$ 值,非岩溶岩类的泥-微晶灰岩(平均值 $49.9 \times 10^{-6}$ )和微晶白云岩(平均值 $2.96 \times 10^{-6}$ )分别为最高和最低,岩溶岩、胶结物和热液异形白云石的 $\Sigma\text{REE}$ 值介于之间,表明原始海相灰岩在成岩过程中,原岩中的REE不断被迁移出而贫化。此特征可能与伴随原岩的溶蚀和交代作用、矿物表面积减小、所吸附的REE相对较少,或者成岩流体pH值降低、原岩吸附的REE被解吸释放和减少有关。

在岩溶岩系中,强烈溶蚀交代的角砾化次生灰岩 $\Sigma\text{REE}$ 值最低,弱溶蚀岩溶岩-强溶蚀角砾状的白云质岩溶岩 $\Sigma\text{REE}$ 值中等且相近,平均值变化范围很小,仅为 $17.67 \times 10^{-6} \sim 21.33 \times 10^{-6}$ (表1)。表明各类原始晶粒或颗粒白云岩具有相似的 $\Sigma\text{REE}$ 值,岩溶作用过程中 $\Sigma\text{REE}$ 受岩溶流体影响较小,而强烈溶蚀交代和角砾化的次生灰岩具有较低 $\Sigma\text{REE}$ 值的原因,可能与去膏化、去云化的水-岩反应过程中REE迁出率较高,或者与该类岩溶岩的原岩形成于萨布哈环境(姜在兴, 2003),虽然经历了强烈岩溶作用,但仍然保持了微晶白云岩低 $\Sigma\text{REE}$ 丰度值的特征有关。

淡水方解石和淡水白云石胶结物的 $\Sigma\text{REE}$ 值略高于微晶白云岩,分别为 $5.81 \times 10^{-6}$ 和 $10.46 \times 10^{-6}$ ,主要为表生期大气淡水的下渗而充填于角砾

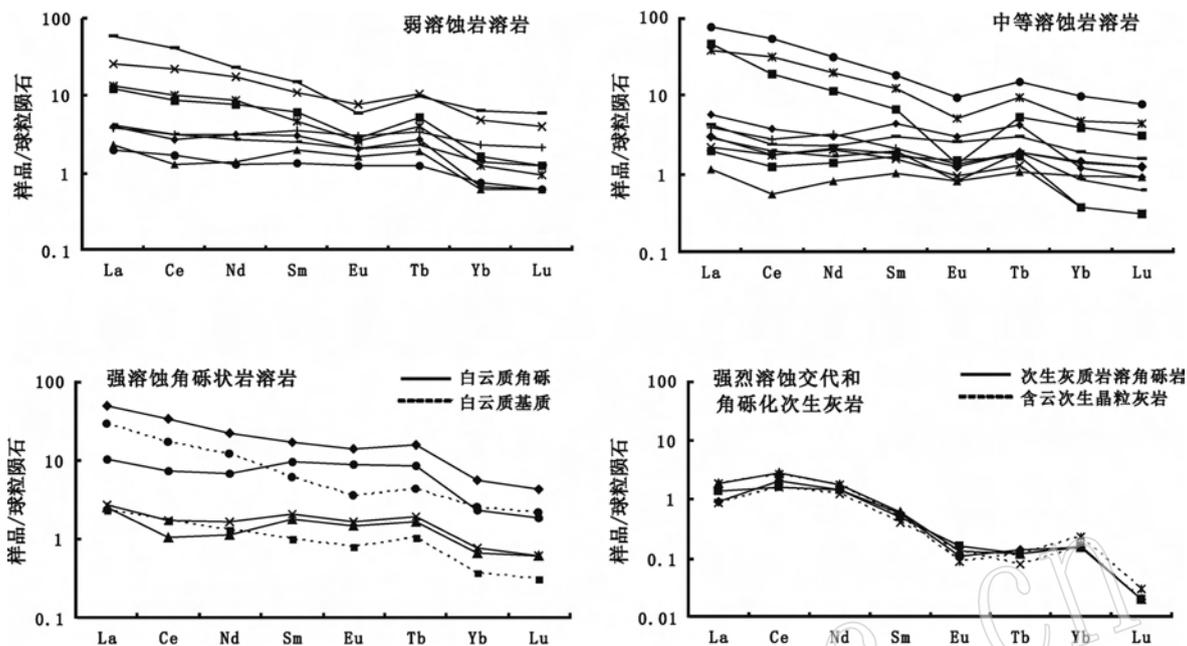


图 3 各类岩溶岩样品的稀土元素配分模式图(标准化值据 Boynton,1984)

Fig.3 Chondrite-normalized REE distribution patterns of different karstified rocks(after Boynton, 1984)

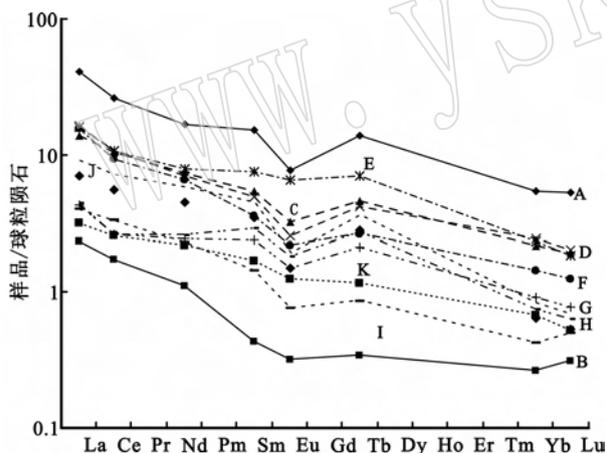


图 4 各类碳酸盐岩和胶结物稀土元素配分模式

Fig.4 Chondrite-normalized REE distribution patterns of different karstified rocks and carbonate cements

A—泥-微晶灰岩;B—微晶白云岩;C—弱溶蚀岩溶岩;D—中等溶蚀岩溶岩;E—强溶蚀角砾状岩溶岩白云质角砾;F—强溶蚀角砾状岩溶岩白云质基质;G—强烈溶蚀含云次生晶粒灰岩;H—强烈溶蚀次生灰质岩溶角砾岩;I—淡水方解石;J—淡水白云石;K—热液异形白云石  
 A—micrite limestone; B—micritic dolomite; C—slightly corroded karst rock; D—medium-degree corroded karst rocks; E—dolomitic breccia of strongly corroded brecciated karst rock; F—dolomitic matrix of strongly corroded brecciated karst rock; G—strongly corroded dolomitic secondary crystal limestone; H—secondary grey karst rock of strongly corroded breccia; I—limnic calcite; J—limnic dolomite; K—hydrothermal heteromorphic dolomite

间或溶蚀孔、洞、缝中,与淡水方解石比较,淡水白云石可能具有更富集 REE 的规律。淡水白云石胶结物主要为近地表的有蒸发浓缩作用的下渗薄膜水沉淀物(郑荣才等,1997a),由于流体矿化度高、还原性强、矿物沉淀速度快,因而对原岩溶蚀过程中易迁移或难迁移 REE 都有较强的富集作用。

热液异形白云石的  $\Sigma\text{REE}$  值略高于微晶白云岩,为  $4.96 \times 10^{-6}$ ,Jarvis 等(1975)、Bellanca 等(1981)认为灰岩在热液作用过程中可能发生 REE 的活化作用(强子同,2007),由此导致该类白云石应该具有略高于由微晶白云岩组成的围岩的  $\Sigma\text{REE}$  值。

### 3.2 稀土元素配分模式

对每种类型岩溶岩样品的 REE 采用球粒陨石标准化后建立的 REE 配分模式图(图 3),都具有各自相似的配分模式,表明对于岩溶岩样品的选样和分类是可靠的。

对各类碳酸盐岩平均 REE 值采用球粒陨石标准化后建立的配分模式图(图 4),均表现为略右倾型,轻稀土元素(LREE)略富集型。

各类白云质岩溶岩类(图 4C~F)和胶结物(图 4I,J)具有与微晶白云岩(图 4B)相似的稀土元素配分模式,而略有别于泥-微晶灰岩(图 4A),表明白云质岩溶岩和胶结物继承了白云质原岩的稀土元素组

成特征,胶结物主要来自白云质原岩的溶解物;次生灰质岩溶角砾岩类(图4G、4H)的配分模式很相似,但与泥-微晶灰岩和微晶白云岩差别较大,表明该类岩溶岩在去膏去云化和角砾化过程中稀土元素组成发生了较大变化;热液异形白云石(图4K)稀土元素配分模式有别于所有的其他样品,说明热流体活动改变了与之反应的围岩稀土元素组成特征。

### 3.3 La/Lu、 $\delta\text{Ce}$ 、 $\delta\text{Eu}$ 特征及其与 $\Sigma\text{REE}$ 的关系

REE 属于过渡类元素,但紧靠金属元素类,具有很强的金属性。研究表明,以 Ce 和 Eu 的变价现象最为突出,在强氧化环境中, $\text{Ce}^{3+}$  将不断氧化为  $\text{Ce}^{4+}$  呈难溶的  $\text{CeO}_2$  迁出而出现负异常;在低温碱性环境中, $\text{Eu}^{3+}$  因被还原为易溶的  $\text{Eu}^{2+}$  被迁移而出现负异常。Ce 和 Eu 随环境变迁而易于与 3 价 REE 相分离的地球化学特征,决定了 Ce 和 Eu 异常成为判别流体环境和性质最重要的指标(陈德潜等,1990)。

在 La/Lu 与  $\Sigma\text{REE}$  关系图中(图5),各类岩溶岩投点大多与微晶白云岩处于同一区域,相对比较集中,并远离泥-微晶灰岩投点。随溶蚀强度加大,La/Lu 与  $\Sigma\text{REE}$  比值略趋下降,表明溶蚀过程中稀土元素迁出率趋于加大,并存在轻稀土元素迁移率强于重稀土元素的分馏效应。两类淡水胶结物的投点极大部分靠近微晶白云岩和异形白云石,也远离泥-微晶灰岩,离散度大,La/Lu 比值较高,与  $\Sigma\text{REE}$  呈正相关性,表明胶结物在沉淀过程中具有较高的但不均一的轻稀土元素富集效应,其中轻稀土元素的相对富集显然与白云质原岩溶蚀过程中轻稀土元素迁出

率高于重稀土元素、因而流体中有更高的轻稀土元素丰度有关。相对淡水方解石胶结物,淡水白云石的 La/Lu 与  $\Sigma\text{REE}$  比值明显偏高,又显然与下渗薄膜水受蒸发作用影响、有更高的矿化度和轻稀土元素富集效应有关(陈德潜等,1990;郑荣才等,1997b)。

在  $\delta\text{Ce}$  和  $\Sigma\text{REE}$  关系图中(图6a),未溶蚀的泥-微晶灰岩、微晶白云岩和胶结物的  $\delta\text{Ce}$  均小于并接近 1,而大部分岩溶岩  $\delta\text{Ce}$  投点落在 0.6~0.9 的范围内,略显亏损。Ce 负异常与其特殊的地球化学性质有关;根据 Ce 的 Eh-pH 图解(成都地质学院沉积所,1989),表明在强氧化条件下  $\text{Ce}^{3+}$  易氧化成难溶的  $\text{Ce}^{4+}$ ,以  $\text{CeO}_2$  的形式析出与其 3 价离子分离而难以进入大气水流体,因而被大气水流体溶蚀改造后再沉积形成的岩溶岩和直接由大气水流体沉淀的胶结物均出现一定的 Ce 负异常。显而易见,岩溶岩类主要形成于渗流-活跃潜流带,Ce 的亏损与表生期岩溶流体处于开放性氧化环境有直接关系,同样也不难理解形成于弱氧化环境的角砾间或孔、洞、缝间的淡水胶结物也应该具有 Ce 负异常。岩溶岩类  $\delta\text{Ce}$  与  $\Sigma\text{REE}$  具有较为明显的线性正相关性,即  $\Sigma\text{REE}$  越小,Ce 异常越小,分馏越明显,表明岩溶作用越强,Ce 与岩石中的 REE 分异越明显。

在  $\delta\text{Eu}$  和  $\Sigma\text{REE}$  关系图中(图6b),各类岩溶岩、胶结物和异形白云石样品  $\delta\text{Eu}$  投点位于 0.4~1 之间,与  $\delta\text{Ce}$  特征相比较,分布范围更广和离散度更大,相关性较差而负 Eu 异常更明显。排除物源因素,可解释为  $\text{Eu}^{3+}$  在还原性或低温流体中转化成  $\text{Eu}^{2+}$  而被迁移贫化的环境影响所致(陈德潜等,1990)。研究认为,本研究区处于古陆边缘,其沉积成岩过程主要处于开放性的氧化环境,特别是受晚石炭世表生期开放条件下形成的岩溶岩类 Eu 负异常,难以用还原性流体来解释,从而可从另一个侧面证明古岩溶储层的负 Eu 异常形成于低温流体环境中。由岩溶岩类和淡水胶结物  $\delta\text{Eu}$  与  $\Sigma\text{REE}$  相关性较差的关系,表明岩溶作用的强弱对 Eu 负异常和  $\Sigma\text{REE}$  的差异影响较小,原因应该与岩溶过程的不均一性有关。

淡水方解石和白云石胶结物都具有低 Ce 负异常,但 Eu 负异常明显,分别表明方解石主要为静滞潜流带低温还原性大气水流体的沉淀物,淡水白云石主要为近地表的有蒸发浓缩作用的具还原性质的下渗薄膜水沉淀物。

异形白云石虽然也具有 Eu 负异常,但相对其他

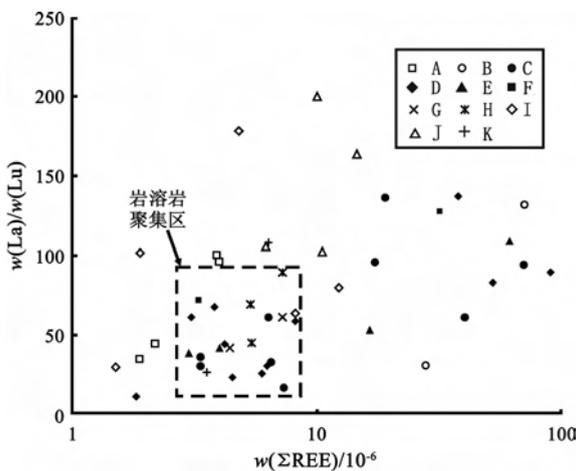


图5 各类岩溶岩和胶结物的 La/Lu -  $\Sigma\text{REE}$  关系图 (A~K 同图4)

Fig. 5 La/Lu versus  $\Sigma\text{REE}$  diagram of different karstified rocks and carbonate cements (Type A~K as for Fig. 4)

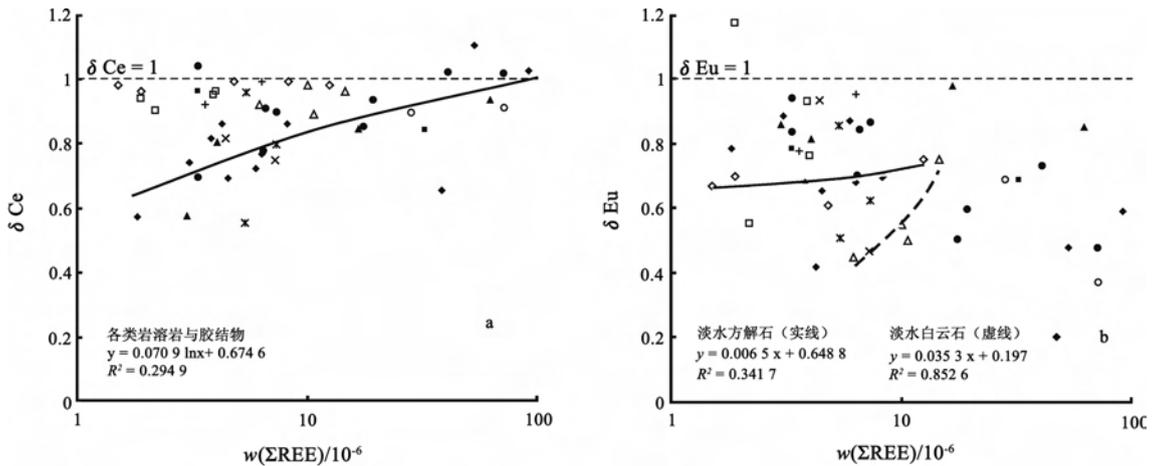


图 6 各类岩溶岩和胶结物的  $\delta\text{Ce} - \Sigma\text{REE}$ (a) 和  $\delta\text{Eu} - \Sigma\text{REE}$ (b) 关系图(图例同图 5)

Fig. 6  $\delta\text{Ce} - \Sigma\text{REE}$ (a) and  $\delta\text{Eu} - \Sigma\text{REE}$ (b) diagrams for different karstified rocks and carbonate cements(legend as for Fig. 5)

几类样品其 Eu 异常明显要偏高一些,因此认为形成于深埋藏热流体环境中的异形白云石,其热流体的还原性因素强于温度因素是造成 Eu 弱负异常的主要原因。

## 4 结论

(1) 综合各类岩溶岩和胶结物的稀土元素特征,不难判断由溶孔颗粒或晶粒白云岩与白云质岩溶角砾岩互层组成的川东黄龙组古岩溶储层,主要受表生岩溶作用影响,形成于渗流-活跃潜流带低温的氧化性大气水流体中,储层形成过程中伴随有 REE 的迁移和贫化作用。

(2) 古表生期岩溶过程中,各类岩溶岩存在轻稀土元素迁出率高于重稀土的分馏效应,并具有伴随溶蚀强度加大,ΣREE 与 La/Lu 和 δCe 趋于同步下降的特点,ΣREE 与负 Eu 异常存在一定的正相关性,证明古岩溶储层形成于低温流体环境中,受不均一的岩溶过程控制。

(3) 淡水方解石胶结物为静滞潜流带还原性低温大气水流体沉淀物,受原岩溶蚀过程中轻稀土迁出量大于重稀土的分馏效应影响,由静滞潜流带沉淀的淡水方解石胶结物具有轻稀土元素丰度明显高于重稀土元素的配分模式;淡水白云石胶结物主要为近地表的有蒸发浓缩作用的下渗薄膜水沉淀物,其稀土元素配分模式虽然与方解石胶结物一致,但由于流体具有较强的蒸发浓缩作用而对稀土元素有较强富集效应。伴随岩溶强度的加大,此 2 种胶结物 ΣREE 与 La/Lu、δCe 和 δEu 都呈较为明显的同步递减变化趋势。

(4) 深埋藏热流体环境中异形白云石的 Eu 弱负异常,与流体还原性因素强于温度因素有关。

(5) 对不同岩石结构、成分和不同溶蚀强度的古岩溶储层及相关胶结物的稀土元素地球化学特征进行分析,可以用来指示原岩溶蚀过程中流体的性质(包括流体温度和氧化-还原条件)和古水文条件,为预测和评价古岩溶储层提出新的地球化学信息和标志。

## References

Banner J L, Hanson G N and Meyers W J. 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 58(3): 415 ~ 432.

Boynton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements; meteorite studies[A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry*[C]. Elsevier, 63 ~ 114.

Chen Deqian and Chen Gang. 1990. *Applied REE Geochemistry*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 59 ~ 172 (in Chinese).

Gao Changlin. 1992. REE geochemical characteristics of carbonate rocks in Southern Qingling, Shanxi province and their paleo-oceanologic significance [J]. *Geochimica*, (4): 383 ~ 390 (in Chinese with English abstract).

Hairuo Qing and Mountjoy E W. 1994. Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presqu'île barrier, Western Canada Sedimentary Basin; implications for fluid-rock ratios during lomitization[J]. *Sedimentology*, 41: 787 ~ 804.

Lei Guoliang, Wang Changsheng, Qian Zhixin, et al. 1994. REE geochemistry of karst sediments in Guizhou province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 14(3): 298 ~ 308 (in Chinese with English abstract).

Li Dinglong. 1999. Paleokarst and paleokarst geochemistry: concepts, current situation and perspectives [J]. *Geological Journal of China*

- Universities, 5(2): 232~240 (in Chinese with English abstract).
- Li Dinglong. 2000. REE geochemical features of carbonate rocks and its paleokarst significance in the Ordovician in Northern Anhui[J]. Earth Science Frontiers, 7(2): 353~365 (in Chinese with English abstract).
- Li Dinglong and Wu Guanmao. 1999. REE geochemical characteristics and its paleokarst environmental marks of Ordovician in Northern Anhui[J]. Coal Geology & Exploration, (4): 10~15 (in Chinese with English abstract).
- Li Jingyang, Zhu Lijun, Chen Jun, *et al.* 1998. Rare earth element distribution in weathering crusts of carbonate rocks, Guizhou province[J]. Carologica Sinica, 17(1): 15~24 (in Chinese with English abstract).
- Li Jun, Sang Shuxun, Lin Huixi, *et al.* 2007. REE characteristics and its geological significance of the Permo-Carboniferous in Bohaiwan basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 25(4): 589~596 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jianqing, Jia Baojiang, Yang Ping, *et al.* 2008. Characteristics of the paleo-oil dolomite REE geochemistry of Buqu Formation in Southern part of the central uplift zone of Qiangtang basin and its significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 26(1): 28~38 (in Chinese with English abstract).
- Lu Hongbo and Jiang Zaixing. 1999. Application of geochemical analysis of rare earth elements in the study of lithofacies paleogeography[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 23(1): 6~8 (in Chinese with English abstract).
- Qiang Zitong. 2007. Geology of Carbonate Reservoirs [M]. Dongying: Petroleum University Press, 147~157 (in Chinese).
- Sedimentation Institute of Chengdu University of Technology. 1989. REE geochemistry during the sedimentary process [J]. Lithofacies Paleogeography, (1): 58~66 (in Chinese).
- Wu Mingqing, Ou Yangziyuan, Song Yunhua, *et al.* 1992. Paleoocean redox change in western margin of Tarim Basin—evidenced from REE anomaly of shelly fossils[J]. Science in China (Series B), (2): 206~215 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Tingshan, Chen Xiaohui, Lan Guangzhi, *et al.* 1998. Distribution and geological significance of REE in the Silurian of Southeast Sichuan[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 20(3): 26~30 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai and Chen Hongde. 1997a. Geochemical characteristics of trace and rare earth elements of paleokarst-reservoirs in Huanglong Formation of Eastern Sichuan[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 24(1): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai, Chen Hongde, Zhang Shaonan, *et al.* 1997b. Stable isotopic characteristics of karst-reservoirs in Huanglong Formation from Eastern Sichuan[J]. Earth Science, 22(4): 424~428 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai, Li Demin and Zhang Shaonan. 1995. A study on sequence, stratigraphy of the Huanglong Formation, Upper Carboniferous in Eastern Sichuan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 13 (Supplement): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai, Peng Jun and Gao Hongcan. 2003. Palaeokarst-related characteristics and cycles of carbonate reservoirs in Huanglong Formation, upper Carboniferous, eastern Chongqing [J]. Geology - Geochemistry, 31(1): 28~35 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Rongcai, Zhang Shaonan and Li Demin. 1996. Origin and researching significance of breccias in the Upper Carboniferous Huanglong Formation, Eastern Sichuan [J]. Journal of Chengdu University of Technology, 23(1): 8~18 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈德潜, 陈刚. 1990. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 59~172.
- 成都地质学院沉积所. 1989. 沉积作用过程中稀土元素地球化学[J]. 岩相古地理, (1): 58~66.
- 高长林. 1992. 陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学意义 [J]. 地球化学, (4): 383~390.
- 雷国良, 王长生, 钱志鑫, 等. 1994. 贵州岩溶沉积物稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 14(3): 298~308.
- 李定龙. 1999. 古岩溶和古岩溶地球化学概念与研究展望[J]. 高校地质学报, 5(2): 232~240.
- 李定龙. 2000. 皖北奥陶系碳酸盐岩稀土元素地球化学特征及其古岩溶意义[J]. 地学前缘, 7(2): 353~365.
- 李定龙, 吴观茂. 1999. 皖北奥陶系稀土元素地化特征及其古岩溶环境标志[J]. 煤田地质与勘探, (4): 10~15.
- 李景阳, 朱立军, 陈筠, 等. 1998. 贵州碳酸盐岩风化壳稀土元素分布特征[J]. 中国岩溶, 17(1): 15~24.
- 李军, 桑树勋, 林会喜, 等. 2007. 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征及其地质意义[J]. 沉积学报, 25(4): 589~596.
- 刘建清, 贾保江, 杨平, 等. 2008. 羌塘盆地中央隆起带南侧隆起—昂达尔错布曲组古油藏白云岩稀土元素特征及成因意义[J]. 沉积学报, 26(1): 28~38.
- 鲁洪波, 姜在兴. 1999. 稀土元素地球化学分析在岩相古地理研究中的应用[J]. 石油大学学报(自然科学版), 23(1): 6~8.
- 强子同. 2007. 碳酸盐岩储层地质学[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 147~157.
- 吴明清, 欧阳自远, 宋云华, 等. 1992. 塔里木盆地西缘古海洋氧化还原条件的变化——介壳化石的稀土元素异常证据[J]. 中国科学(B辑), (2): 206~215.
- 张廷山, 陈晓慧, 兰光志, 等. 1998. 川东南地区志留纪稀土元素分布及其地质意义[J]. 西南石油学院学报, 20(3): 26~30.
- 郑荣才, 李德敏, 张哨楠. 1995. 川东黄龙组天然气储层的层序地层学研究[J]. 沉积学报, 13(增刊): 1~9.
- 郑荣才, 张哨楠, 李德敏. 1996. 川东黄龙组角砾岩成因及其研究意义 [J]. 成都理工学院学报, 23(1): 8~18.
- 郑荣才, 陈洪德. 1997a. 川东黄龙组古岩溶储层微量和稀土元素地球化学特征[J]. 成都理工学院学报, 24(1): 1~7.
- 郑荣才, 陈洪德, 张哨楠, 等. 1997b. 川东黄龙组古岩溶储层的稳定同位素和流体性质[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 22(4): 424~428.
- 郑荣才, 彭军, 高红灿. 2003. 渝东黄龙组碳酸盐岩储层的古岩溶特征和岩溶旋回[J]. 地质地球化学, 31(1): 28~35.