

doi: 10.19388/j.zgdzdc.2017.01.07

引用格式: 郭佳,牛博. 古流体研究的无机地球化学方法综述[J]. 中国地质调查,2017,4(1): 45-49.

古流体研究的无机地球化学方法综述

郭佳^{1,2}, 牛博^{2,3}

(1. 中铁资源集团中铁资源地质勘查有限公司, 北京 100039; 2. 中国石油大学地球科学学院, 北京 102249;
3. 中国国际工程咨询公司, 北京 100044)

摘要: 研究与成藏过程相关的古流体活动有助于深入认识油气成藏过程,从经济目的出发预测储层质量,精确分析不同阶段古流体活动对油气成藏的影响具有重要意义。目前国内外石油地质学家主要利用同位素地球化学、元素地球化学、流体包裹体分析等无机地球化学方法分析古流体活动特征及其对油气成藏的影响。在归纳前人研究成果的基础上,总结了各种无机地球化学方法的最新研究进展,认为同位素地球化学方法有助于分析古流体来源与成因,元素地球化学方法可示踪烃类流体的运移,流体包裹体分析技术结合岩相学研究可分析油气运移的时间、期次、相态、通道和油气藏的富集规律,并指出油气运移和聚集的有利方向。在运用无机地球化学方法研究古流体活动时不应局限于单一方法,综合利用多种无机地球化学方法更有利于全面分析古流体活动特征。

关键词: 古流体; 无机地球化学; 同位素地球化学; 元素地球化学; 流体包裹体

中图分类号: P59 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-8706(2017)01-0045-05

0 引言

古流体是指在地质历史时期通过地下岩石的所有流体,油气成藏过程、储层物性都与古流体活动密切相关。为从经济目的出发预测储层质量,就必须恢复古流体的演化史,并充分认识流体-岩石相互作用,这意味着研究与成藏过程相关的古流体活动具有重要意义。

近年来,国内外地质学家有关古流体的无机地球化学研究主要以分析古流体的成分、来源、期次、演化和活动特征等为目的^[1-14]。由于沉积盆地中古流体存在于岩石孔隙、裂缝和断层中,其与周围岩石发生相互作用,发生各种物理、化学反应,使其成分发生变化。这些变化在沉积盆地中有3种反映形式,即流体的成分变化、岩石的成分变化和流体包裹体。因此,应用无机地球化学研究古流体的主流方法包括:同位素地球化学方法、元素地球化学方法和流体包裹体分析。

近30年来,由于各种分析测试技术的迅速发

展,针对古流体研究的无机地球化学方法也得到了极大推动。国外学者开始尝试结合同位素地球化学、元素地球化学、流体包裹体分析等多种无机地球化学方法研究海相地层的古流体活动,揭示古流体特征及其演化趋势^[4-6];国内学者也开始应用新的技术手段探索我国陆相地层的古流体活动,在分析古流体来源、类型与古流体势等方面取得重要成果^[7-14]。总体来讲,分析古流体活动特征及示踪含烃古流体运移等研究已成为国内外古流体研究的热点与难点。本文在归纳国内外各种无机地球化学方法研究现状的基础上,总结各种方法在古流体研究方面存在的问题,为今后更好地开展古流体研究提供思路与方向。

1 同位素地球化学方法

由于古流体在运移的过程中常与周围岩石发生复杂的流体-岩石相互作用,从而形成胶结物或脉体,因此我们可以利用岩石同位素地球化学方法对与古流体活动相关的胶结物进行分析,以此了解

收稿日期: 2016-04-22; 修订日期: 2016-08-14。

基金项目: 国家油气重大专项(编号: 2011ZX05006-001)和国家自然科学基金项目(编号: 41172128)联合资助。

第一作者简介: 郭佳(1985—),女,博士,工程师,主要从事固体矿床勘查、油气成藏机理研究。Email: guojia1116@163.com。

流体-岩石相互作用的过程,从而分析古流体的来源和活动特征^[1-3]。

目前,国外学者多利用同位素地球化学方法并结合元素地球化学、流体包裹体分析等方法对古流体的来源进行综合分析。例如,Buschaert 等^[4]研究巴黎盆地碳酸盐微裂缝和微孔洞自形方解石形成的流体来源,并运用岩石学和地球化学($\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$)的方法比较缝洞内方解石与围岩的差异;Dewever 等^[5]研究 Sicilian 增生楔的流体活动,利用同位素地球化学方法分析了脉体的同位素值,了解方解石脉体的碳、氧同位素和微量元素特征,认为在中生代盆地沉积物中脉体方解石的重结晶作用覆盖了原有的地球化学性质,所以这些指标很难说明不同层位之间流体的关系,需要进一步研究胶结物内流体包裹体和锶同位素值;Caja 等^[6]认为西班牙 Pyrenean 盆地的始新世灰岩的裂缝中发育 2 期脉体,并通过电子探针成分分析、流体包裹体测温以及碳、氧同位素分析等研究方法,分析了与裂缝充填物形成有关的古流体类型、成因和演化,并探讨了裂缝胶结物的形成与油气运移的关系。目前,国外分析古流体来源及其活动特征的研究多针对海相碳酸盐岩的胶结物或填充物,而有关陆相地层的胶结物或填充物的岩石同位素研究却很少受到关注。

近年来,国内学者在利用同位素地球化学方法研究古流体来源和类型方面也取得了许多重要的成果。例如,王大锐等^[7]通过碳、氧同位素分析讨论了渤海湾地区火成岩外变质带储集层中裂缝碳

酸盐胶结物的成因,并与其他成因碳酸盐岩的碳、氧同位素值进行对比,认为这些碳酸盐胶结物是中高温变质水分解并携带了围岩中被热解的烃类物质,进入裂缝中沉淀而成的;董福湘等^[8]利用碳、氧同位素分析了大港滩海地区沙一段下部砂岩储层中方解石胶结物,并探讨了碳酸盐岩的成岩流体盐度、碳的来源和成因等问题,认为该区的方解石胶结物成岩流体为高盐度流体,沙一段的碎屑碳酸盐颗粒以及邻近碳酸盐岩层的溶解是研究区方解石胶结物的主要物质来源。

部分学者不仅利用同位素分析等手段针对古流体来源与期次进行分析,还在重建古流体演化史、划分古流体类型方面做了许多工作^[9-14]。例如,徐田武等^[10]综合运用主断裂处碳酸盐原岩及其节理充填的方解石的碳、氧同位素分析,对大巴山前陆构造带流体的来源及活动期次进行研究,认为镇巴断裂和坪坝断裂的流体主要来自与断裂相接触地层中的沉积水,因断层切割深度小,所以无深部流体和大气降水的参与;郭凯等^[13]对陇东地区延长组构造裂缝中方解石脉体的碳、氧同位素值分析表明,脉体的形成与烃源岩演化产生的有机碳源有关;郭佳等^[14]根据东营凹陷方解石胶结物(脉)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 、Z 值数据,结合流体包裹体及电子探针分析,将该区的古流体划分为以下 4 种类型(表 1),并认为有机质成熟和沙四段湖相碳酸盐岩的溶解共同造成了该区碳酸盐胶结物的碳同位素值偏高。

表 1 东营凹陷古流体类型及特征
Tab. 1 Types and characteristics of paleo-fluid in Dongying depression

比较项	幔源型流体(I)	沉积型流体(II)	混合型流体(III)	大气型流体(IV)
基本特征	以深部幔源流体为主	以湖相沉积流体为主,部分海相沉积流体	以湖相沉积流体为主,混有少量的幔源流体或大气降水,部分来自深部地层的变质流体	以大气降水为主
$\delta^{13}\text{C}$ 组成特征	一般小于 -4.0‰ PDB	一般大于 -0.9‰ PDB	一般在 $-0.9\text{‰} \sim -8.0\text{‰}$ PDB 之间	一般小于 -8.0‰ PDB
$\delta^{18}\text{O}$ 组成特征	一般小于 -10.0‰ PDB	一般大于 -10.0‰ PDB	一般 $-10.0\text{‰} \sim -25.0\text{‰}$ PDB 之间	一般小于 -8.0‰ PDB
Z 值	一般小于 110	一般大于 120	一般在 105 ~ 120 之间	一般小于 105

注: Z 值 = $2.048 \times (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498 \times (\delta^{18}\text{O} + 50)$, 来源于 Keith 等^[15]提出的区别侏罗纪及其后时代的海相灰岩和淡水灰岩的盐度公式。

由此可知,国内外利用岩石同位素地球化学方法可对碳酸盐胶结物(脉体)进行分析,结合前人总结的数值范围,可初步分析古流体的来源与成因,并推测其是否受到烃类流体活动的影响。但由于

各地的沉积环境、埋藏史、地质事件等差异,以及古流体通常具有多源性,目前并无适合所有地区的图版或分类标准,因此在判断古流体来源与类型时,仍需要借助其他的技术手段,如流体包裹体分析、

微量元素分析等,因地制宜地解释古流体来源和划分古流体类型。

2 元素地球化学方法

流体在运移过程中会与地层中的岩石发生流体-岩石相互作用并发生物质交换,流体和岩石中几乎所有的元素都将受到一定影响。由于古流体的来源影响着碳酸盐胶结物的元素组合以及元素的含量,因此元素分析的方法可有效地反映古流体活动特征,特别如 Mn、Fe、Mg 和 Sr 等元素被证实与油气流体活动密切相关^[16-20],因此可以通过对流体或岩石的元素地球化学分析方法重建盆地流体活动过程并示踪烃类流体的运移。

国外已有很多利用元素分析方法,研究胶结物中微量元素与古流体活动的相关性。如 Rossi 等^[16]研究了西班牙东部 Maestrat 盆地 Kimmeridgian Ascla 地层中灰岩的元素含量,认为裂缝中富含 Fe 的方解石与油气侵位相关; Gregg 等^[19]分析了美国密苏里州东南 Bonneterre 组底部白云岩中 Fe 和 Mn 的含量,他们认为流体活动性较强地区的 Fe 和 Mn 含量较高,Fe 和 Mn 含量降低的方向即为烃类流体运移的方向; Varti - Mataranga 等^[20]通过希腊 Peloponnese 东南部 Molai 附近一口探井的研究,认为在烃类流体中沉淀的白云石多富集 Fe、Mn、Sr、Zn 和 Pb 等微量元素。

国内学者周景田^[21]也曾利用原油中微量元素含量及某些元素间相关性等对松辽盆地南部原油的运移方向进行了研究,认为原油中微量元素的含量及某些元素间相关性受到生油母质和石油运移过程中层析作用的影响。曹剑等^[22]对准噶尔盆地储层中方解石胶结物的元素进行分析,认为微环境下同一世代方解石胶结物中 MnO 含量降低的方向指示石油运移方向。

总体来讲,元素地球化学的手段尚不足以提供充分可靠的指示古流体活动的指标,尤其是在示踪烃类流体的运移方面更为欠缺,因此应在研究中结合其他技术手段来综合分析古流体的活动特征及演化史,国外学者已有大量结合流体包裹体分析技术共同揭示古流体特征及其演化的研究。例如 Bourdet 等^[23]在 Tabasco 地区的南东墨西哥湾的中部海岸,利用深部碳酸盐储层的流体包裹体温度确定油气聚集的时间,并结合 PVT (pressure volume

temperature, PVT) 重建技术及 1D 盆地模拟,分析该区碳酸盐储层中方解石脉和白云石脉中微量元素含量与孔隙流体的关系,从而对古流体演化史进行推测。

3 流体包裹体分析

流体包裹体作为地质历史时期形成的盆地古流体残留物,能直接提供有关流体性质、古温压条件等信息,可作为研究古流体活动的重要手段。近 40 年来有关流体包裹体的研究发展迅速,这些研究为岩石和矿床(热液矿床)的成因研究等提供了大量物理、化学、热力学参数,有力地解决了许多地质研究的理论问题与实际困难^[18]。流体包裹体的分析技术对于恢复盆地埋藏史、热演化史以及指示油气成藏过程等方面的研究意义重大。

国内外学者已有大量结合流体包裹体分析技术共同揭示古流体特征及其演化的研究。例如,国外学者 Suchy 等^[24]在捷克 Barrandian 盆地,利用流体包裹体数据并结合构造数据、裂变径迹等,分析矿物的结晶温度,估算流体组分和裂缝中胶结物的形成时间; Fischer 等^[25]在 Mexico 东北部地区,利用石英和方解石脉的流体包裹体对裂缝内古流体活动特征进行了分析;国内学者邱楠生等^[26]对东营凹陷胜坨、牛庄油田油气包裹体进行了分析,结合其构造发育史、热史-埋藏史,探讨了东营凹陷油气成藏充注过程中油气运移的相态、运移通道及其成藏时间;任拥军等^[27]通过对民丰洼陷储层内包裹体的成分进行分析,认为包裹体中 CO₂ 的含量与储层物性呈正相关性,与储层碳酸盐含量呈负相关性,且包裹体中烃类流体与 CO₂ 流体共存,证实天然气成藏过程中存在酸性流体;蔡李梅等^[28]在东营凹陷沙三中亚段储层中,运用流体包裹体 PVT 热动力学模拟的方法,获得了 3 个充注期的古压力演化,结合本区平面和剖面上现今地层压力的分布,认为沙三中亚段油气藏可视为处于同一个含油气压力系统中。

使用流体包裹体方法研究油气运移的研究思路主要为:

(1) 根据流体包裹体岩相学特征,初步划分流体包裹体形成期次。

(2) 观测流体包裹体特征、数量、产状和分布,

测试包裹体的均一温度、冰点及成分等,计算流体的古压力、古盐度。

(3) 结合研究区热史-埋藏史,分析古流体演化过程,并通过上述成果研究油气运移的时间、期次、相态、通道、动力和油气藏的富集规律等,指出油气运移和聚集的有利方向。

值得一提的是,原有的包裹体提取方法多采用爆裂-萃取(群体)法,由于同一样品中不同世代的包裹体成分有很大差别,往往造成解释结果的不确定性。近年来,随着提取和分析单个包裹体技术的进步,已可以通过分析代表唯一地质信息的单个包裹体,对古流体活动进行定量研究。如显微激光拉曼光谱探针技术作为一种微观原位无损分析技术,目前在单个流体包裹体的定量研究方面已取得了广泛应用。邵先杰^[29]对川西地区三叠纪-侏罗纪地层中的有机流体包裹体进行了激光拉曼光谱分析测试,结果表明,包裹体中存在 8 种有机组分,4 种非烃组分,综合均一温度、盐度以及埋藏史、热史分析,可将有机流体包裹体细分为 4 个期次,这对分析该区的油气成藏规律具有重要意义。

4 结论

通过对研究古流体的无机地球化学方法综述,我们可以得出以下结论:

(1) 利用同位素地球化学方法对与古流体活动相关的胶结物进行分析,有助于查明古流体的来源与成因;

(2) 岩石的元素地球化学分析方法有助于分析古流体活动过程并追踪烃类流体的运移;

(3) 流体包裹体分析技术对于研究古流体活动、恢复盆地埋藏史、热演化史以及指示油气成藏过程等方面意义重大;

(4) 在研究古流体时,不应局限于单一方法,应转变观念,综合利用多种无机地球化学方法全面分析古流体活动特征。

参考文献:

- [1] Bjoflykke K. Fluid - flow processes and diagenesis in sedimentary basins[M]//Parnell J. Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins. London: Geological Society, Special Publications, 1994.
- [2] 解习农,刘晓峰,赵士宝,等. 异常压力环境下流体活动及其油气运移主通道分析[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2004, 29(5): 589 - 595.
- [3] 蔡春芳,梅博文,马亭,等. 塔里木盆地流体-岩石相互作用研究[M]. 北京:地质出版社,1997.
- [4] Buschaert S, Fourcade S, Cathelineau M, et al. Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris basin: O and C isotopic study of carbonate cements[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(8): 1201 - 1215.
- [5] Dewever B, Swennen R, Cooreman M. Fluid flow in the Sicilian accretionary wedge: primary geochemical signatures or recrystallization mask[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89(1/3): 83 - 86.
- [6] Caja M A, Permanyer A, Marfil R, et al. Fluid flow record from fracture - fill calcite in the Eocene limestones from the South - Pyrenean Basin (NE Spain) and its relationship to oil shows[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89(1/3): 27 - 32.
- [7] 王大锐,张映红. 渤海湾油气区火成岩外变质带储集层中碳酸盐胶结物成因研究及意义[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(2): 40 - 42.
- [8] 董福湘,刘立,马艳萍. 大港滩海地区沙一段下部砂岩储层中方解石胶结物碳、氧同位素研究[J]. 石油实验地质, 2004, 26(6): 590 - 593.
- [9] 曹剑,胡文瑄,姚素平,等. 准噶尔盆地石炭-二叠系方解石脉的碳、氧、锶同位素组成与含油气流体运移[J]. 沉积学报, 2007, 25(5): 722 - 729.
- [10] 徐田武,曾溅辉,张永旺,等. 大巴山前陆构造带主断裂碳酸盐岩碳、氧同位素特征及其对流体响应[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 33(2): 34 - 39, 48.
- [11] 曾溅辉,孙占强,徐田武,等. 大巴山前陆冲断带古水动力演化阶段及其对油气藏形成和保存的影响[J]. 现代地质, 2010, 24(6): 1093 - 1101.
- [12] 李朋,任建业,阳怀忠,等. 巴楚地区断裂带内热液流体活动及对碳酸盐岩改造的特征分析[J]. 大地构造与成矿学, 2011, 35(3): 378 - 385.
- [13] 郭凯,曾溅辉,李元昊,等. 陇东地区延长组构造裂缝方解石脉特征及其与烃类流体活动的关系[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, 37(2): 36 - 42, 49.
- [14] 郭佳,曾溅辉,宋国奇,等. 东营凹陷中央隆起带沙河街组碳酸盐胶结物发育特征及其形成机制[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2014, 39(5): 565 - 576.
- [15] Keith W L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh water environment[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1964, 28: 1757 - 1786.
- [16] Rossi C, Goldstein R H, Marfil R, et al. Diagenetic and oil migration history of the Kimmeridgian Ascla Formation, Maestrat Basin, Spain[J]. Marine and Petroleum Geology, 2001, 18(3): 287 - 306.
- [17] 胡文瑄,金之钧,张义杰,等. 油气幕式成藏的矿物学和地球化学记录——以准噶尔盆地西北缘油藏为例[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(4): 442 - 450.

- [18] 刘德汉. 包裹体研究——盆地流体追踪的有力工具[J]. 地学前缘, 1995, 2: 149 – 154.
- [19] Gregg J M, Shelton K L. Minor – and trace – element distributions in the Bonnetterre dolomite (Cambrian), southeast Missouri: evidence for possible multiple – basin fluid sources and pathways during lead – zinc mineralization [J]. GSA Bulletin, 1989, 101 (2): 221 – 230.
- [20] Varti – Mataranga M, Pe – Piper G. Geochemistry of upper Triassic black dolomites of the SE Peloponnese (Greece), and their relationship to the volcanic activity of the area [J]. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie – Monatshefte, 1998, 7: 305 – 327.
- [21] 周景田. 松辽盆地南部原油中微量金属元素分布特征并判断油气运移方向 [J]. 大庆石油学院学报, 1983, 18 (2): 44 – 53.
- [22] 曹剑, 王绪龙, 胡文瑄, 等. 准噶尔盆地油层无机地球化学响应与识别 [J]. 石油学报, 2012, 33 (3): 361 – 366.
- [23] Bourdet J, Pironon J, Levresse G, et al. Petroleum accumulation and leakage in a deeply buried carbonate reservoir, Nispero field (Mexico) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2010, 27 (1): 126 – 142.
- [24] Suchy V, Heijlen W, Sykrova I, et al. Geochemical study of calcite veins in the Silurian and Devonian of the Barrandian Basin (Czech Republic): evidence for widespread post – Variscan fluid flow in the central part of the Bohemian Massif [J]. Sedimentary Geology, 2000, 131 (3/4): 201 – 219.
- [25] Fischer M P, Higuera – Díaz I C, Evans M A, et al. Fracture – controlled paleohydrology in a map – scale detachment fold: insights from the analysis of fluid inclusions in calcite and quartz veins [J]. Journal of Structural Geology, 2009, 31 (12): 1490 – 1510.
- [26] 邱楠生, 金之钧, 胡文瑄. 东营凹陷油气充注历史的流体包裹体分析 [J]. 石油大学学报 (自然科学版), 2000, 24 (4): 95 – 97, 103.
- [27] 任拥军, 陈勇. 东营凹陷民丰洼陷深部天然气储层酸性溶蚀作用的流体包裹体证据 [J]. 地质学报, 2010, 84 (2): 257 – 262.
- [28] 蔡李梅, 陈红汉, 李纯泉, 等. 济阳坳陷东营凹陷沙三中亚段流体包裹体古流体势场恢复 [J]. 石油与天然气地质, 2009, 30 (1): 17 – 25.
- [29] 邵先杰. 川西地区有机流体包裹体产状、组分及成因序次分析 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2006, 36 (5): 820 – 824.

Review on the inorganic geochemical methods of paleo – fluid study

GUOJia^{1,2}, NIU Bo^{2,3}

(1. China Railway Resources Exploration Co. LTD. , China Railway Resources Group, Beijing 100039, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

3. China International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100044, China)

Abstract: The study of paleo – fluid activity related to hydrocarbon accumulation helps us profoundly understand the oil and gas accumulation process. It has important significance on evaluating reservoir quality and analyzing paleo – fluid activity at different stages in oil and gas accumulation process for economic objectives. At present, petroleum geologists at home and abroad mainly apply inorganic geochemical methods (isotope geochemistry, element geochemistry and fluid inclusion analysis) to analyze paleo – fluid activity characteristics and its influences on hydrocarbon accumulation. On the basis of analyzing the previous research achievements, this paper summarizes the latest research progresses of inorganic geochemical methods. And these following conclusions are found: isotope geochemistry method is suitable for analyzing the paleo – fluid source and causes of formation; element geochemical method is beneficial to trace the migration of hydrocarbon fluid; fluid inclusion analysis technique combined with petrography is helpful to analyze migration time, stages, phase, pathway and accumulation regularity of oil and gas, which can also indicate the favorable direction of migration and accumulation. Using inorganic geochemical methods to analyze paleo – fluid activity should not be limited to a single method. Comprehensive utilization of a variety of inorganic geochemistry methods will be more beneficial to the comprehensive analysis of paleo – fluid activity.

Key words: paleo – fluid; inorganic geochemistry; isotope geochemistry; element geochemistry; fluid inclusion