利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索

徐秋晨^{1,2}, 邱楠生^{1,2*}, 刘雯^{1,2}, 常青^{1,3}

1. 中国石油大学(北京), 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;

3. 中石化新星(北京)新能源研究院有限公司郑州分公司, 郑州 450046

* 联系人, E-mail: qiunsh@cup.edu.cn

2018-07-31 收稿, 2018-10-01 修回, 2018-10-08 接受, 2018-11-06 网络版发表

国家自然科学基金(41690133, 41125010)、国家油气专项(2016ZX05007-003)、北京市科技新星和领军人才培养计划(Z171100001117163)和中国石油科技创新基金(2017D-5007-0102)资助

摘要 海相碳酸盐岩层系由于缺乏有效的古温标, 其热历史的恢复一直是困扰地球科学界的难题. 碳酸盐团簇同位素(clumped isotope)作为一种新兴的古温标, 在碳酸盐岩地层热历史研究中展现出了巨大的潜力. 本文选取了塔里木盆地与四川盆地多口钻井受后期成岩作用影响较弱的碳酸盐岩样品进行团簇同位素古温标(Δ_{47})测试与分析, 探讨了不同岩性的深层自然演化碳酸盐岩样品 Δ_{47} 温度的意义、方解石团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排规律以及沉积盆地热历史对不同岩性的团簇同位素的影响. 塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区碳酸盐 Δ_{47} 为0.443‰~0.634‰, 计算团簇同位素温度为49.9~201.7℃, 川中古隆起碳酸盐 Δ_{47} 为0.423‰~0.537‰, 计算团簇同位素温度为105.7~233.5℃. 测得的团簇同位素温度远高于可能的成岩温度, 表明上述研究区自然样品的碳酸盐团簇同位素受到了后期埋藏升温作用的影响, 可能发生了 ^{13}C - ^{18}O 键的固态重排. 根据塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区团簇同位素温度与钻孔温度关系推测自然样品方解石团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排的“封闭温度”不高于120℃, 热力学“平衡温度”不低于160℃, 与国外实验室条件下得到的结果相一致. 综合分析认为一阶近似模型能够较为准确地描述盆地热历史对方解石 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排的影响; 而盆地热历史对白云石团簇同位素影响的热演化模型还需要进一步研究.

关键词 团簇同位素, 热历史, 碳酸盐岩, 古温标, 塔里木盆地, 四川盆地

沉积盆地热历史的研究是盆地分析中一个极为重要的领域, 对研究盆地构造演化、盆山耦合关系、烃源岩生排烃历史及优质储层的形成发育有着重要的影响^[1,2]. 目前重建盆地热历史应用最为广泛的是古温标法, 也就是通过沉积地层中的有机质和矿物等古温度计所记录的热信息反演盆地的热历史, 常用的主要包括有机质古温标和低温热年代学古温标两大类. 然而对于海相碳酸盐岩地层, 既缺乏有效的有机质古温标, 又缺少磷灰石、锆石等低温热年代学

所需的矿物, 其热历史的重建一直存在极大的困难, 构造-热事件难以明确, 从而制约了烃源岩的精细评价和有利区带的预测. 因此探索适用于碳酸盐岩地层热历史恢复的新方法与新技术尤为重要. 碳酸盐团簇同位素(clumped isotope)作为一种新兴的稳定同位素测温手段, 能够不依赖于假定古流体的同位素值而直接给出明确的温度信息^[3], 目前已经在古气候研究、古地貌重建、构造演化、水岩反应等方面得到了广泛的应用, 并取得了一系列新的认识^[4~7].

引用格式: 徐秋晨, 邱楠生, 刘雯, 等. 利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索. 科学通报, 2019, 64: 566–578

Xu Q C, Qiu N S, Liu W, et al. Reconstructing the basin thermal history with clumped isotope (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 566–578, doi: 10.1360/N972018-00458

近年来多名学者研究发现在一定条件下碳酸盐团簇同位素信息会随地层温度的升高而发生改变^[8,9],而改变的过程是能够通过相应的模型进行定量预测的^[8],这就给应用团簇同位素古温标恢复沉积盆地热历史带来了可能。但是目前对于碳酸盐团簇同位素信息发生改变的温条件还有争议^[8,10],相关的定量预测模型主要是在实验室短时高温条件下获得^[8,11],是否适用于自然演化的深层碳酸盐岩还不明确。本文通过采集塔里木盆地与四川盆地多口超深钻井碳酸盐岩系列样品进行碳酸盐团簇同位素测试,分析不同岩性的自然演化碳酸盐团簇同位素的特征,以期明确自然样品碳酸盐团簇同位素信息发生改变的温条件,验证相应定量预测模型对于自然样品的适用性,从而探索碳酸盐团簇同位素古温标的有效性。

1 碳酸盐团簇同位素温度计基本原理

团簇同位素是指在同一分子或者基团中,有超过一个的轻同位素被重同位素(稀有同位素)所取代,使得该分子或基团中含有两个及以上重同位素的同位素体(isotopologue)^[3]。对于碳酸盐团簇同位素来说,就是指同一个 CO_3^{2-} 离子内部 ^{13}C 和 ^{18}O 同位素二者链接成键(团簇)的所构成的同位素体。由于这些同位素体的丰度低于 10^{-6} 级,传统的同位素测试仪器难以精确测定其丰度,导致了这些稀有同位素体在过去的研究中被忽略^[12],但随着同位素测试精度的不断提高,这一技术的应用日渐成熟。团簇同位素方法的出现打破了传统的碳酸盐氧同位素温度测量方法,传统的碳酸盐温度计是通过测量异源物质相(生长流体与碳酸盐)中氧同位素值(H_2^{18}O , $\text{CaC}^{16}\text{O}_3$),从而确定碳酸盐与其生长流体之间 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的分馏系数(α)^[13],而往往生长流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 是未知的。碳酸盐团簇同位素温度计则是通过测量单一矿物中团簇同位素的丰度,与生长流体无关。以方解石为例,在其生长过程中,矿物内部发生的反应方程如下^[14]:

这个反应的平衡常数与温度有关,随着温度的降低,倾向于形成较重的团簇同位素基团(反应向右进行)。因此我们可以通过测量较重的团簇同位素基团($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$)的相对含量来反映矿物生长时期的温度。

(i) Δ_{47} . 由于目前还没有方法能够直接测定碳酸盐矿物中团簇同位素的丰度,在进行碳酸盐矿物

测试时,使用磷酸将其溶解释放 CO_2 来获得矿物 ^{13}C - ^{18}O 键信息。由于酸解过程较大程度地保留了碳酸盐晶格体系中原有的团簇(clumped)信息^[14,15],可以利用质量数为47的 $\text{CO}_2(^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O})$ 来近似碳酸盐岩中的团簇同位素基团($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^-$)。因此质量数为47的 CO_2 的丰度可以代表碳酸盐矿物中 ^{13}C - ^{18}O 键的丰度。Eiler^[3]定义了 Δ_{47} 质量数为47的 CO_2 偏离随机丰度分布的程度,并以此来表示 ^{13}C - ^{18}O 键聚合的程度。其具体计算方法如下:

$$\Delta_{47} = \left[\frac{R^{47}}{2R^{13} \times R^{18} + 2R^{17} \times R^{18} + R^{13} \times (R^{17})^2} - \frac{R^{46}}{2R^{18} + 2R^{13} \times R^{17} + (R^{17})^2} - \frac{R^{46}}{R^{13} + 2R^{17}} + 1 \right] \times 1000, \quad (1)$$

式中 $R^{47}=^{47}\text{CO}_2/^{44}\text{CO}_2$ 的丰度比; $R^{46}=^{46}\text{CO}_2/^{44}\text{CO}_2$ 丰度比; $R^{45}=^{45}\text{CO}_2/^{44}\text{CO}_2$ 丰度比; $R^{18}=^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 丰度比; $R^{17}=^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 丰度比; $R^{13}=^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 丰度比。

(ii) $T(\Delta_{47})$. $T(\Delta_{47})$ 是指由 $\text{mass-}^{47}\text{CO}_2$ 得出的 Δ_{47} 值所获取的温度。作为一种崭新的古温标方法,还未能形成一套公认的通过 Δ_{47} 值计算温度的方法。目前主要应用的是经验公式法来建立 Δ_{47} 与温度的关系。通过已知温度的自然样品和不同温度下人工合成的碳酸盐矿物进行 Δ_{47} 测试,从而获得 Δ_{47} 与温度的经验公式。由于研究不同学科的学者所要求的温度范围有所差异,实验室中人工加温降温的范围与时间长度也会有所不同,因此不同的学者在研究不同的问题时提出了不同的 Δ_{47} -温度公式(表1)。

(iii) ^{13}C - ^{18}O 键固态重排。最初研究认为碳酸盐 Δ_{47} 温度是成岩温度的直接记录,可以通过 $T(\Delta_{47})$ 直接反推成岩古流体的氧同位素值。然而近年来,在一些经历过高温的碳酸盐中,团簇同位素温度明显高于其可能的成岩温度,根据 $T(\Delta_{47})$ 所计算出来的古流体的氧同位素也远高于可能的古流体同位素,这就与传统的团簇同位素理论相违背。随着研究的深入,不同的学者发现高温能够在不改变矿物形态,不生成成岩改造的条件下,改变碳酸盐矿物中 ^{13}C - ^{18}O 键的丰度,这就是发生了所谓的碳酸盐 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排(solid-state reordering)^[8],从而改变碳酸盐的初始 Δ_{47} 值,造成 $T(\Delta_{47})$ 的改变, $T(\Delta_{47})$ 不再代表成岩温度,而是成岩温度与地层温度演化二者共同作用的

结果. 在同一个成岩温度条件下, 不同的热历史所造成 Δ_{47} 值差距较大, 而热历史对 Δ_{47} 的影响是可以应用相应的模型定量描述的, 碳酸盐团簇同位素的这一特性构成了利用其恢复碳酸盐岩地层热历史的基础.

2 样品与实验

自然样品的碳酸盐团簇同位素(Δ_{47})与埋藏温度紧密相关, 为了明确自然样品碳酸盐团簇同位素信息发生改变的埋藏温度条件, 需要在构造活动简单地区选取自沉积后基本一直处于沉降状态, 现今的埋藏深度为最大埋深, 温度是其经历的最高温度的碳酸盐样品. 此外, 为了验证相关 ^{13}C - ^{18}O 键重排模型对不同岩性自然演化碳酸盐团簇同位素的影响适用性, 需要选取不同岩性的样品进行测试. 依据上述选井原则, 选取塔里木和四川盆地多口深井进行了自然演化系列碳酸盐岩岩心样品的采集.

本次研究样品取自塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区奥陶系、石炭系地层和四川盆地川中古隆起震旦系灯影组、寒武系龙王庙组、二叠系茅口组地层, 样

品井位分布见图1. 塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区位于盆地中部, 断裂较为发育, 主要包括了北西、北东、近东西3个走向, 显示了该区扭动变形的特征. 以塔中I号基底大断裂为界, 上盘为卡塔克隆起区, 下盘为顺托果勒低隆起区. 该区奥陶纪以宏大的碳酸盐岩台地为主要沉积特征, 水体循环良好, 盐度正常, 沉积了一套浅灰色的微晶颗粒灰岩, 以早期的近地表-浅埋藏成岩作用为主^[23,24]; 石炭纪时期, 塔里木盆地发生了广泛的海侵, 沉积了以浅海台地相为主的碳酸盐岩^[25]. 川中古隆起位于四川盆地中部, 是乐山-龙女寺不规则鼻状构造的一部分. 古隆起在600 Ma前初具雏形, 经历了震旦纪-晚三叠世卡尼期伸展体制下的差异升降和被动大陆边缘(海相碳酸盐岩台地)、晚三叠世诺利期-始新世挤压体制下的褶皱冲断和复合前陆盆地(陆相碎屑岩盆地)、渐新世以来的褶皱隆升改造(构造盆地)三大构造演化阶段^[26], 形成了多个不整合面. 其中灯影组与龙王庙组主要是以浅水台坪环境为主, 发育了一套白云岩地层, 白云岩化作用主要发生在近地表的早期成岩阶段^[27].

表1 碳酸盐团簇同位素 Δ_{47} - T 公式

Table 1 Carbonate clumped isotope Δ_{47} - T formula

$\Delta_{47}(\text{‰})$ - $T(\text{K})$ 公式	计算范围	参考文献
$-3.407 \times \frac{10^9}{T^4} + 2.365 \times \frac{10^7}{T^3} - 2.607 \times \frac{10^3}{T^2} - \frac{5.88}{T} + 0.28$	475~800 °C	[8]
$0.636(\pm 0.049) \times \frac{10^5}{T^2} - 0.005(\pm 0.052)$	1~50 °C	[15]
$0.362(\pm 0.018) \times \frac{10^5}{T^2} + 0.292(\pm 0.019)$	7.5~77 °C	[16]
$0.555(\pm 0.027) \times \frac{10^5}{T^2} - 0.078(\pm 0.030)$	5~65 °C	[17]
$-3.330 \times \frac{10^9}{T^4} + 2.324 \times \frac{10^7}{T^3} - 2.913 \times \frac{10^3}{T^2} - \frac{5.54}{T} + 0.233$	260~1500 K	[18]
$0.40464 \times \frac{10^5}{T^2} + 0.181$	0~250 °C	[18]
$0.380(\pm 0.07) \times \frac{10^5}{T^2} + 0.259(\pm 0.006)$	23~250 °C	[19]
$0.03712(\pm 0.00095) \times \frac{10^6}{T^2} + 0.2784(\pm 0.0113)$	70~250 °C	[20]
$0.037(\pm 0.0011) \times \frac{10^6}{T^2} + 0.287(\pm 0.033)$	—	[21]
$0.0422(\pm 0.0019) \times \frac{10^6}{T^2} + 0.1262(\pm 0.0207)$	-1~300 °C	[22]

图1 (网络版彩色)塔里木盆地与四川盆地构造单元及采样井位

Figure 1 (Color online) Structural units and distribution of sampling wells in Tarim Basin and Sichuan Basin

除了埋藏温度外, 流体改造作用、岩石变质等对碳酸盐团簇同位素也会有影响, 为此所有样品均进行了显微镜下薄片观测与阴极发光实验. 图2为MX13-2样品的岩石学特征, 围岩在手标本下呈现黑色, 没有明显的裂缝和矿物充填, 单偏光下未显示多

组成岩组构, 阴极发光下显示为几乎不发光, 反映了近地表的氧化成岩环境, 说明成岩类型简单, 蚀变条件较弱. 最终选取了岩性较为均一、无明显裂缝充填、阴极发光颜色较暗的28个样品进行团簇同位素的测试.

图2 MX13-2样品岩石学特征。(a) 岩石标本; (b) 显微镜下薄片照片(单偏光); (c) 阴极发光

Figure 2 Petrographic characteristics of MX13-2. (a) Rock sample; (b) microscopic chip (plane-polarized light); (c) cathode luminescence

此次样品的碳酸盐团簇同位素分析在美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)地球化学实验室进行。每个样品团簇同位素测试时间约2 h, 每天可测试样品5个, 每天进行1次磷酸的更换。在实验过程中随机选取1个气体CO₂标样(break seal)和2个不同的方解石标样一同测试分析。实验主要包括5个步骤: (1) 样品的准备: 将碳酸盐样品与3%的双氧水反应去除有机质, 后用蒸馏水清洗3~4次, 置于40℃的烘烤箱干燥12 h, 用电子秤称量样品10~20 mg, 放置于锡箔纸中待用。(2) 标准样品的准备: 团簇同位素测试过程中需要的标准样品包括方解石标样以及气体CO₂标样(break seal), 方解石标样主要有Carrara Marble, ETH-1, ETH-2, ETH-3, ETH-4, TV03, Veinstrom, Carmel Chalk等8种, 每次进行样品测试时随机挑选2种一起进行测试分析; 气体CO₂标样包括常温25℃下在密封容器内制备的水平衡气体与加热至1000℃的CO₂气体(heated gas)。标准样品主要用于构建Δ₄₇数据的绝对参考系(ARF), 进行MAT253质谱仪非线性校正。(3) CO₂气体制备: 称量好的样品与标准样品间隔放置于自动进样器中, 首先进行CO₂气体标样的测试。气体标样测试结束后, 自动进样器将样品(或者标准样品)掉落至真空条件下、加热至90℃、盛有105 wt%(质量百分比)磷酸的酸瓶中, 样品与磷酸充分反应生成CO₂气体, 反应时间约20 min。(4) CO₂气体的低温净化: 将反应生成的CO₂气体通过组装的真空低温净化气相色谱柱装置进行提纯。(5) 团簇同位素测试: 将净化后的CO₂气体通过气体真空导管导入改装后的MAT253同位素质谱仪中, 同时测量δ¹³C, δ¹⁸O和Δ₄₇。更为具体的实验流程参见文献[28]。

作为一种新兴的同位素测试方法, 目前国际上不同实验室之间仪器与实验条件差异较大, 测试数据不能直接进行对比。有学者基于理论计算得到的

热力学平衡下气态CO₂中团簇同位素丰度, 提出了将不同实验室的原始团簇同位素数据标准化的绝对参考系(absolute reference frame, ARF)^[29]。利用25与1000℃的CO₂气体标样(break seal)的团簇同位素结果, 使用统计软件package R(R Development Core Team, 2011)确定斜率和截距, 构建经验校正公式将质谱仪测得的原始数据转换到绝对参考系。本文所有测试结果均已转换为绝对参考系的数据。

一般情况下碳酸盐岩样品的酸蚀应在25℃条件下进行, 但是低温条件下样品反应速率较慢, 测试一个样品需要10~12 h。因此目前大多数实验室均采用90℃条件下进行酸蚀反应, 以缩短反应时间。但较高的酸蚀温度会带来同位素的不同分馏作用, 因此需要对测试结果进行酸分馏系数校正。不同的碳酸盐矿物的酸分馏校正系数可能存在差异^[17,30~32], 但是这一问题还没有明确的结论, 因此本次研究统一选用0.082‰对于灰岩和白云岩样品进行酸蚀校正^[20]。此外, 每个样品均进行了2次重复实验用以计算平均值, 报告的测试误差为一个标准差。

3 实验结果与讨论

表2总结了碳酸盐岩样品碳(δ¹³C)、氧(δ¹⁸O)以及团簇同位素(Δ₄₇)数据。所有的Δ₄₇数据均进行了90℃磷酸溶解条件下, 绝对坐标系校正。塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区碳酸盐δ¹³C同位素为-2.63‰~6.11‰, δ¹⁸O同位素为-8.14‰~-4.53‰, Δ₄₇为0.443‰~0.634‰, 川中古隆起碳酸盐δ¹³C同位素为-1.07‰~3.26‰, δ¹⁸O同位素为-9.64‰~-2.28‰, Δ₄₇为0.423‰~0.537‰。

3.1 T(Δ₄₇)的计算

目前对于T(Δ₄₇)计算的公式有很多, 本文主要研究深层高温条件下团簇同位素的温度特征, 因此需

表 2 碳酸盐团簇同位素样品测试结果

Table 2 Carbonate clumped isotope results

样品编号	岩性	地层	深度(m)	地层温度(°C) ^{a)}	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB})(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{VPDB})(\text{‰})$	$\Delta_{47-\text{ARF}}(\text{‰})^{\text{b)}$
S2-1	灰岩	C ₁ b	4858	124	2.97±0.02	-4.53±0.06	0.634±0.018
S4-1	灰岩	O ₃ l	6568	163	0.53±0.01	-5.87±0.03	0.469±0.003
Z11-1	灰岩	C ₁ b	5257	134	6.11±0.05	-5.88±0.60	0.606±0.007
Z12-1	灰岩	O ₃ l	5311	135	1.79±0.04	-5.19±0.38	0.593±0.018
Z12-2	灰岩	O ₁₊₂ y	5615	141	-1.77±0.07	-7.66±0.10	0.548±0.008
Z13-1	灰岩	O ₁₊₂ y	5591	141	-2.33±0.13	-8.03±0.01	0.538±0.011
Z13-2	灰岩	O ₁₊₂ y	5724	144	-1.37±0.09	-7.76±0.22	0.520±0.008
Z13-3	灰岩	O ₁₊₂ y	5850	146	-2.63±0.02	-8.14±0.12	0.524±0.009
Z13-4	灰岩	O ₁₊₂ y	5972	149	-2.5±0.04	-6.03±0.13	0.518±0.005
Z15-1	灰岩	O ₃ l	5146	131	1.5±0.15	-5.6±0.08	0.611±0.013
Z15-2	灰岩	O ₁₊₂ y	5440	138	1.68±0.05	-5.88±0.17	0.613±0.034
Z19-1	灰岩	O ₃ l	5471	138	-1.42±0.09	-8.04±0.09	0.571±0.035
Z19-2	灰岩	O ₁₊₂ y	5553	140	-0.6±0.13	-5.83±0.11	0.538±0.024
Z2-1	灰岩	O ₂ yj	4902	125	0.81±0.04	-6.99±0.08	0.598±0.039
Z2-2	灰岩	O ₃ l	5520	139	1.13±0.01	-6.08±0.09	0.549±0.005
Z41-1	灰岩	O ₃ l	5920	148	1.3±0.14	-5.8±0.17	0.452±0.004
Z41-2	灰岩	O ₃ l	6040	150	1.36±0.08	-5.51±0.01	0.443±0.004
GS1-1	白云岩	P ₁ m	3949	115	-1.07±0.01	-9.64±0.01	0.423±0.001
GS1-2	白云岩	Z ₂ dn	4983	140	2.42±0.08	-6.84±0.01	0.471±0.023
GS6-1	白云岩	Є ₁ l	4551	129	2.71±0.01	-8.07±0.01	0.470±0.007
GS6-2	白云岩	Z ₂ dn	5050	141	2.70±0.02	-7.97±0.17	0.537±0.004
GS6-3	白云岩	Z ₂ dn	5370	149	1.63±0.04	-3.71±0.13	0.517±0.006
MX13-1	白云岩	Є ₁ l	4591	130	-1.06±0.03	-5.94±0.03	0.495±0.006
MX13-2	白云岩	Є ₁ l	4610	131	1.31±0.02	-7.87±0.01	0.459±0.010
MX13-3	白云岩	Z ₂ dn	5120	143	3.26±0.01	-2.28±0.09	0.513±0.015
MX9-1	白云岩	Z ₂ dn	5035	141	2.00±0.09	-3.97±0.27	0.507±0.023
MX9-2	白云岩	Z ₂ dn	5050	141	2.86±0.07	-2.46±0.31	0.496±0.027
MX9-3	白云岩	Z ₂ dn	5317	148	1.74±0.06	-4.24±0.47	0.493±0.018

a) 塔里木盆地灰岩样品地层温度根据文献[33]地温梯度计算; 川中古隆起白云岩样品地层温度根据文献[34]地温梯度计算; b) 团簇同位素数据为绝对坐标系校正结果(absolute reference frame, ARF)

要选取适用于高温条件下的温度计算公式。Kluge等人^[19]通过方解石样品建立了适用于20~250℃条件下团簇同位素温度计算公式,使得对于高温碳酸盐矿物的温度标定成为可能^[12]。本文应用4个适用于较高温碳酸盐团簇同位素标定的公式对温度进行了计算(表3)。不同公式之间计算结果有所差异,其中应用Bonifacie等人^[22]所提出的公式计算出的温度与另外3个公式的计算结果差距较大。而另外3组公式所计算的温度结果较为接近, Kluge等人^[19]所提出的温度计算公式主要是基于方解石样品所建立,采用的酸分馏校正系数为0.069‰, Winkelstern等人^[21]提出

的公式主要适用于白云石,采用的酸分馏校正系数为0.176‰,而Defliese等人^[20]提出的温度计算公式所采用的酸分馏校正系数为0.082‰,与本次实验所采用的酸分馏校正系数一致,因此在后续讨论中采用Defliese等人^[20]提出的公式计算的温度结果。

3.2 $T(\Delta_{47})$ 的意义

最初研究认为碳酸盐 Δ_{47} 温度是成岩温度的直接记录,可以通过 $T(\Delta_{47})$ 直接反推成岩古流体的氧同位素值。然而近年来,在一些经历过高温的碳酸盐中,团簇同位素温度明显高于其可能的成岩温度,根据

表3 样品 $T(\Delta_{47})$ 计算结果Table 3 $T(\Delta_{47})$ results of samples

样品编号	矿物	$\Delta_{47-ARF}(\text{‰})$	$T(\Delta_{47})(^{\circ}\text{C})$			
			a)	b)	c)	d)
S2-1	方解石	0.634±0.018	53.1±7.9	49.9±8.2	53.4±8.5	21.9±5.2
S4-1	方解石	0.469±0.003	163.7±3.2	168.2±3.5	177.7±3.7	85.9±1.6
Z11-1	方解石	0.606±0.007	66.1±3.4	63.5±3.6	67.4±3.7	30.4±2.2
Z12-1	方解石	0.593±0.018	72.7±9.4	70.3±9.8	74.6±10.2	34.6±5.9
Z12-2	方解石	0.548±0.008	98.8±5.2	97.9±5.5	103.4±5.8	50.6±3.1
Z13-1	方解石	0.538±0.011	105.4±7.5	105.0±8.0	110.8±8.4	54.5±4.4
Z13-2	方解石	0.520±0.008	118.4±6.1	118.8±6.5	125.3±6.8	61.9±3.4
Z13-3	方解石	0.524±0.009	115.4±6.7	115.6±7.1	122.0±7.5	60.2±3.8
Z13-4	方解石	0.518±0.005	119.9±3.8	120.5±4.1	127.1±4.3	62.7±2.1
Z15-1	方解石	0.611±0.013	63.6±6.3	60.9±6.5	64.8±6.8	28.8±4.1
Z15-2	方解石	0.613±0.034	62.7±16.3	59.9±17.0	63.7±17.7	28.2±10.6
Z19-1	方解石	0.571±0.035	84.7±20.4	83.0±21.5	87.8±22.5	42.1±12.5
Z19-2	方解石	0.538±0.024	105.4±16.5	105.0±17.6	110.8±18.5	54.5±9.6
Z2-1	方解石	0.598±0.039	70.1±20.0	67.7±21.0	71.8±21.8	32.9±12.7
Z2-2	方解石	0.549±0.005	98.1±3.2	97.2±3.4	102.6±3.6	50.2±1.9
Z41-1	方解石	0.452±0.004	182.9±4.8	189.3±5.3	200.4±5.7	95.2±2.3
Z41-2	方解石	0.443±0.004	193.9±5.1	201.7±5.8	213.9±6.2	100.4±2.4
GS1-1	白云石	0.423±0.001	221.9±1.5	233.5±1.8	248.4±1.9	112.8±0.7
GS1-2	白云石	0.471±0.023	161.6±24.0	165.9±26.4	175.3±28.3	84.9±12.0
GS6-1	白云石	0.470±0.007	162.7±7.3	167.0±8.0	176.5±8.6	85.4±3.7
GS6-2	白云石	0.537±0.004	106.1±2.7	105.7±2.9	111.6±3.1	54.9±1.6
GS6-3	白云石	0.517±0.006	120.6±4.6	121.3±5.0	127.9±5.2	63.2±2.6
MX13-1	白云石	0.495±0.006	138.7±5.3	140.8±5.7	148.6±6.1	73.0±2.8
MX13-2	白云石	0.459±0.010	174.6±11.3	180.2±12.6	190.7±13.5	91.3±5.5
MX13-3	白云石	0.513±0.015	123.8±11.8	124.6±12.7	131.5±13.5	64.9±6.6
MX9-1	白云石	0.507±0.023	128.6±14.7	129.8±15.9	136.9±16.8	67.5±8.1
MX9-2	白云石	0.496±0.027	137.9±20.2	139.9±22.0	147.6±23.3	72.6±10.8
MX9-3	白云石	0.493±0.018	140.5±24.2	142.8±26.4	150.7±28.1	74.0±12.8

a) Kluge等人^[19]提出的公式计算结果; b) Defliese等人^[20]提出的高温公式计算结果; c) Winkelstern等人^[21]提出的公式计算结果; d) Bonifacie等人^[22]提出的公式计算结果

$T(\Delta_{47})$ 所计算出来的古流体的氧同位素也远高于可能的古流体同位素,这就与传统的团簇同位素理论相违背.随着研究的深入,不同的学者发现高温能够在不改变矿物形态的条件下,改变碳酸盐矿物中 ^{13}C - ^{18}O 键的丰度,这就是发生了所谓的碳酸盐 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排(Solid-State Reordering)^[8,9],从而改变碳酸盐的初始 Δ_{47} 值,造成 $T(\Delta_{47})$ 的改变.

塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区深层碳酸盐岩样品均取自石炭系与奥陶系泥晶微晶灰岩,前人研究表明其主要为早期成岩作用的产物^[23],样品阴极

发光特征为不发光或者弱发光,同样表明成岩环境为氧化条件,样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 与同期海水的同位素特征^[35]较为吻合(图3),较好地保存了古海水的信息,为早期的成岩作用的产物.然而 $T(\Delta_{47})$ 明显高于成岩温度,这表明该区深层方解石受到了埋藏高温的影响,发生了 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排, Δ_{47} 是成岩作用与埋藏升温共同作用的结果.与之类似,川中古隆起样品取自灯影组与龙王庙组未溶蚀的微晶白云岩,目前认为是原生或者准同生白云石化的产物^[27,36],所测试样品的阴极发光特征均为不发光或者弱发光,

图3 样品碳和氧同位素分布

Figure 3 Distribution of C and O isotope

碳氧同位素值主要落于早期白云石化范围^[37](图3), 然而 $T(\Delta_{47})$ 明显高于可能的成岩温度, 这表明川中古隆起灯影组与龙王庙组白云石同样也受到了埋藏高温的影响, 发生了 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排, 所测得的 Δ_{47} 温度是成岩作用与埋藏高温共同作用下的结果。

值得注意的是, 塔里木盆地样品Z41-1与Z41-2和四川盆地GS1-1的 Δ_{47} 温度异常高, Z41-1与Z41-2超过了样品所在深度当前的地层温度, 而GS1-7超过了地层所经历的可能最高温度, 这表明它们不仅受到了埋藏高温对 Δ_{47} 的影响, 还有其他因素的作用。Z41-1与Z41-2均来自于Z41井, 该井较其他井更接近塔中I号断裂, 断裂频繁的构造活动以及深部热液的上涌可能是造成Z41井碳酸盐团簇同位素温度过高的原因。GS1-7为二叠系茅口组白云岩, 四川盆地在中晚二叠世爆发大规模的峨眉山地幔柱活动, 火山作用及伴随出现的高温热液对白云岩的改造可能是造成其团簇同位素温度过高的原因。因此Z41-1与Z41-2和GS1-7的 Δ_{47} 可能是成岩作用、埋藏升温、热液活动与重结晶共同作用的结果。

3.3 方解石团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排规律

目前关于方解石C-O键发生固态重排的条件还有所争议, Passy和Henkes^[8]认为当方解石在超过100~120℃条件下持续时间超过1 Ma, ^{13}C - ^{18}O 键固态重排就开始发生, 团簇同位素的值发生改变。而

Winkelstern和Lohmann^[10]认为 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排在45℃的条件下就可以发生。为了研究碳酸盐团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排规律, 这就要求碳酸盐岩地层自沉积后逐渐升温, 现今达到最大温度。因此, 尽量在构造活动简单, 后期接受巨厚沉积物的地区采集样品。塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区位于盆地中部, 自晚古生代以来一直处于沉降阶段, 沉积厚度达3000 m以上, 符合研究所需条件(图4(a))。本次研究选取不同井位不同深度的样品相互补充, 从而构成一个自然演化序列, 这就给我们研究自然演化碳酸盐岩样品 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排起始条件带来了可能。根据顺托果勒-卡塔克地区实测的碳酸盐团簇同位素所计算的温度, 建立了方解石团簇同位素温度演化的模式(图5)。除却2个深部异常高值(Z41-1与Z41-2), 当钻井温度超过120℃后, $T(\Delta_{47})$ 开始迅速升高, 当井下温度超过160℃后, $T(\Delta_{47})$ 与井下温度逐渐接近, 可能达到了同位素热力学平衡。据此可以推测塔里木盆地自然演化碳酸盐团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排的“封闭温度”不高于120℃, 热力学“平衡温度”不低于160℃。这一结果与Passy和Henkes^[8]通过升温降温实验所得到的结果相一致。但是由于本次研究未能采集到更浅部与更深部的碳酸盐岩样品进行测试, 在此只能给出“封闭温度”的上限, “平衡温度”的下限。总体来说, 碳酸盐团簇同位素古温标对于较高温度的热历史(>120℃)有较好的敏感性, 对于低温的热历

图4 研究区典型钻井的沉积埋藏历史. (a) Z11井; (b) MX9井

Figure 4 Burial history of typical wells in study areas. (a) Z11井; (b) MX9井

图5 $T(\Delta_{47})$ 与地层温度关系

Figure 5 Relationship between $T(\Delta_{47})$ and formation temperature

史(<120℃)敏感性较差。

3.4 沉积盆地热历史对团簇同位素的影响

碳酸盐岩由于缺乏可以用来测试的古温标(如磷灰石裂变径迹, 锆石(U-Th)/He等), 其热历史的恢复一直是困扰着地球科学界的难题。如前所述, 埋藏升温作用可以使碳酸盐发生 ^{13}C - ^{18}O 键的固态重排, 从而改变其团簇同位素值, 不同的热历史会造成碳酸盐团簇同位素值不同, 这就给恢复碳酸盐岩地层的热历史带来了可能。本文选取了塔里木盆地与四川盆地的多口钻井, 选用Passey和Henkes^[8]提出的一阶近似模型(first-order approximation model), 对其碳酸盐团簇同位素值进行了模拟计算, 在此基础上与实

测样品数据进行对比分析, 以期分析沉积盆地热历史对碳酸盐团簇同位素的影响, 并在此基础上研究团簇同位素古温标的有效性。具体方法是先假定样品的 Δ_{47} 温度是仅受早期成岩温度与热历史的影响, 在某一热历史下, 应用一阶近似模型, 计算其在该热史路径下的 Δ_{47} 值, 将其与实测 Δ_{47} 值进行对比。本次研究将碳酸盐岩初始成岩温度设定为20℃, 以1 Ma为单位, 将假定碳酸盐岩样品热历史划分为一系列温度-时间(T - t)的区间, 在每一个区间内通过重排速率方程(公式(2))计算 Δ_{47} 值, 每个区间算出的“新” Δ_{47} 值被当作是下一步的“初始” Δ_{47} 值:

$$\ln \left[\frac{\Delta'_{47} - \Delta_{47}^{\text{eq}}}{\Delta_{47}^{\text{init}} - \Delta_{47}^{\text{eq}}} \right] = -tK_0 \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right], \quad (2)$$

其中 Δ'_{47} 表示 t 时间时 Δ_{47} 值, $\Delta_{47}^{\text{init}}$ 表示初始温度下 Δ_{47} 值, Δ_{47}^{eq} 表示平衡温度下 Δ_{47} 值, 通过公式(3)计算得到, K_0 为矿物的频率因子(frequency factors), 为 $4.45 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, E_a 为矿物的活化能(activation energy), 为188 kJ/mol^[25]。更为详细的计算方法以及参数的确定参见Passey与Henkes^[8]和Henkes等人^[11]。

$$\Delta_{47}^{\text{eq}} = \frac{-3.407 \times 10^9}{T^4} + \frac{2.365 \times 10^7}{T^2} - \frac{2.607 \times 10^3}{T^2} - \frac{5.880}{T} + 0.268. \quad (3)$$

塔里木盆地顺托果勒-卡塔克地区现今地温梯度较低, 约为23℃/km, 呈现出了典型的低地温特征^[33]。塔里木盆地地温梯度从奥陶纪37~39℃/km逐渐下降到现今的20~25℃/km^[38], 结合这一地区的沉积埋藏历史(图4(a)), 获取了卡塔克隆起鹰山组地层的温度-时间(T - t)演化路径(图6)。计算结果显示, 在该 T - t 路

图6 塔里木盆地卡塔克隆起鹰山组地层温度与预测 $T(\Delta_{47})$ 演化
Figure 6 Temperature-time histories and predicted $T(\Delta_{47})$ -time histories for the Yingshan Formation at Katake uplift, Tarim Basin

径条件下鹰山组的 $T(\Delta_{47})$ 值在古生代基本保持不变, 侏罗纪之后快速升高, 最终计算结果为114.8℃(图6), 除样品Z15-2外, 与其余鹰山组样品吻合较好, 这同样反映了该地区的碳酸盐团簇值是热历史与早期成岩作用共同作用的结果. 以上说明一阶近似模型能够较好地反映热历史对该地区自然演化方解石团簇同位素古温标的影响.

川中古隆起现今地温梯度约为24~26℃/km, 大地热流约为65 mW/m²[34], 震旦纪至早二叠世大地热流值较低, 中二叠世出现一期热流高峰, 随后热流逐渐降低至现今[39]. 根据沉积埋藏历史(图4(b))与热历史获取了灯影组与龙王庙组地层的温度时间($T-t$)演化路径(图7). 计算结果显示, 在该 $T-t$ 路径条件下灯影组样品的 $T(\Delta_{47})$ 值在古生代基本保持不变, 侏罗纪开始快速升高, 晚白垩世达到最高, 随后开始下降,

最终计算结果为188℃(图7(a)); 龙王庙组样品热模拟结果与之类似, 最终结果为180℃(图7(b)). 除MX13-2样品实测数据与龙王庙组计算值较为接近外, 其余大部分样品的实测值与计算结果均有所差异, 甚至在晚白垩世出现了计算 $T(\Delta_{47})$ 值高于地层温度的情况. 由于川中古隆起所有测试样品均为白云石, 一阶近似模型与矿物的阿仑尼乌斯参数(E_a , K_0)均是方解石矿物在实验室条件下所得出, 是否适用与白云石还没有定论, 而白云石的¹³C-¹⁸O键的重排开始温度要高于方解石[40], 这就造成了实测值远小于模拟计算结果. 此外, 白云石其成岩环境远较方解石复杂, 白云岩化的具体时间难以明确, 这就给应用一阶近似模型进行模拟的初始温度与起始时间的设定带来了较大的不确定性. 因此一阶近似模型难以准确反映热历史对该地区自然演化白云石团簇同位素古温标的影响.

根据上述结果, 碳酸盐团簇同位素古温标对灰岩地层的热历史恢复有较高的准确度, 可以应用一阶近似模型来反演塔里木盆地内灰岩地层的热历史, 而一阶近似模型还不能较好地描述四川盆地白云岩团簇同位素的变化过程, 不同的岩性表现出独立的热性质(不同的 E_a 和 K_0). 有国外学者测试了委内瑞拉Mucuchachi盆地Palmarito组和美国Arrow峡谷Bird Spring组碳酸盐团簇同位素, 发现同样热历史条件下海百合化石样品与围岩团簇同位素温度能够相差40~50℃, 一阶近似模型能够较好描述阴极发光较弱, 保存较为完好的腕足类化石壳体团簇同位素演化过程; 而对于阴极发光较强的, 经过后期较为明显成岩作用腕足类化石壳体和围岩来说, 团簇同位素演化过

图7 四川盆地川中古隆起灯影组(a)与龙王庙组(b)地层温度与预测 $T(\Delta_{47})$ 演化
Figure 7 Temperature-time histories and predicted $T(\Delta_{47})$ -time histories for the Dengying formation (a) and Longwangmiao formation (b) at central paleo-uplift, Sichuan Basin

程难以用一阶近似模型准确描述^[41],这也说明了不同的岩性之间热性质的差异。

目前应用碳酸盐团簇同位素恢复热历史还存在很多挑战:(1)不同岩性之间热性质相差较大,而针对不同岩性的团簇同位素热演化模型还未建立;(2)如何排除后期成岩作用对团簇同位素的影响。这些问题还需要在后续研究中进一步加强。

4 结论

碳酸盐团簇同位素作为一种新兴的古温标,在碳酸盐岩地层热历史恢复中展现出了巨大的潜力。本文在塔里木盆地和四川盆地筛选得到受后期成岩

作用影响较弱的自然演化碳酸盐岩样品,通过团簇同位素的测试得到的同位素温度远高于可能的成岩温度。初步分析认为团簇同位素温度的升高是受到后期埋藏升温作用的影响,发生了 ^{13}C - ^{18}O 键的固态重排。顺托果勒-卡塔克地区自然演化方解石团簇同位素 ^{13}C - ^{18}O 键固态重排的“封闭温度”不高于 120°C ,热力学“平衡温度”不低于 160°C ,该古温标对高温热历史($>120^\circ\text{C}$)有较好的敏感性。对于方解石来说, ^{13}C - ^{18}O 键固态重排热演化的一阶近似模型能够较为准确地描述团簇同位素在漫长的地质过程中的变化,而白云石团簇同位素的热演化模型还需要进一步研究。

致谢 感谢美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)的Aradhna Tripathi教授在团簇同位素测试中给予的帮助与解惑,感谢二位审稿专家的认真审阅和宝贵意见。

参考文献

- Zuo Y H, Qiu N S, Hao Q Q, et al. Geothermal regime and source rock thermal evolution in the Chagan sag, Inner Mongolia, north China. *Mar Petrol Geol*, 2015, 59: 245–267
- Pang X Q, Liu K Y, Ma Z Z, et al. Dynamic field division of hydrocarbon migration, accumulation and hydrocarbon enrichment rules in sedimentary basins. *Acta Geol Sin*, 2012, 86: 1559–1592
- Eiler J M. “Clumped-isotope” geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 262: 309–327
- Brand U, Came R E, Affek H, et al. Climate-forced change in Hudson Bay seawater composition and temperature, Arctic Canada. *Chem Geol*, 2014, 388: 78–86
- Carrapa B, Huntington K W, Clementz M, et al. Uplift of the Central Andes of NW Argentina associated with upper crustal shortening, revealed by multi-proxy isotopic analyses. *Tectonics*, 2014, 33: 1039–1054
- Huntington K W, Saylor J, Quade J, et al. High late Miocene-Pliocene elevation of the Zhada Basin, southwestern Tibetan Plateau, from carbonate clumped isotope thermometry. *Geol Soc Am Bull*, 2015, 127: 181–199
- Bergman S C, Huntington K W, Crider J G. Tracing paleofluid sources using clumped isotope thermometry of diagenetic cements along the Moab Fault Utah. *Am J Sci*, 2013, 313: 490–515
- Passey B H, Henkes G A. Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth Planet Sci Lett*, 2012, 351–352: 223–236
- Huntington K W, Lechler A R. Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics. *Tectonophysics*, 2015, 647–648: 1–20
- Winkelstein I Z, Lohmann K. Shallow burial alteration of dolomite and limestone clumped isotope geochemistry. *Geology*, 2016, 44: 467–470
- Henkes G A, Passey B H, Grossman E L, et al. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 139: 362–382
- Li P P, Ma Q Q, Zou H Y, et al. Basic principle of clumped isotopes and geological applications (in Chinese). *J Palaeogeogr*, 2017, 19: 713–728 [李平平, 马倩倩, 邹华耀, 等. 团簇同位素的基本原理与地质应用. *古地理学报*, 2017, 19: 713–728]
- Kim S T, O’Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3461–3475
- Schauble E A, Ghosh P, Eiler J M. Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 2510–2529
- Ghosh P, Adkins J, Affek H, et al. ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals: A new kind of Paleothermometer. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 1439–1456
- Dennis K J, Schrag D P. Clumped isotope thermometry of carbonatites as an indicator of diagenetic alteration. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 4110–4122
- Zaarur S, Affek H P, Brandon M T. A revised calibration of the clumped isotope thermometer. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 382: 47–57
- Guo W F, Mosenfelder J L, Goddard W A, et al. Isotopic fractionations associated with phosphoric acid digestion of carbonate minerals:

- Insights from first-principles theoretical modeling and clumped isotope measurements. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 7203–7225
- 19 Kluge T, John C M, Jourdan A, et al. Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 20–250°C temperature range. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 157: 213–227
- 20 Defliese W F, Hren M T, Lohmann K C. Compositional and temperature effects of phosphoric acid fractionation on Δ_{47} analysis and implications for discrepant calibrations. *Chem Geol*, 2015, 396: 51–60
- 21 Winkelstern I Z, Kaczmarek S E, Lohmann K C, et al. Calibration of dolomite clumped isotope thermometry. *Chem Geol*, 2016, 443: 32–38
- 22 Bonifacie M, Calmels D, Eiler J M, et al. Calibration of the dolomite clumped isotope thermometer from 25 to 350°C, and implications for a universal calibration for all (Ca, Mg, Fe) CO₃ carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 200: 255–279
- 23 Zhou B, Jia C Z, Gu J Y, et al. Sequence of diagenesis evolution of upper Ordovician carbonate rocks in Tazhong oilfield, Tarim Basin (in Chinese). *Xinjiang Petrol Geol*, 2008, 29: 166–169 [周波, 贾承造, 顾家裕, 等. 塔中台缘带上奥陶统碳酸盐岩成岩演化序列. 新疆石油地质, 2008, 29: 166–169]
- 24 Li H L, Qian Y X, Sha X G, et al. Development characteristics and influencing factors of carbonate reservoirs in the Ordovician Lianglitage Formation at the northwest pitching end of the Katake Uplift, the Tarim Basin (in Chinese). *Oil Gas Geol*, 2010, 31: 69–75 [李慧莉, 钱一雄, 沙旭光, 等. 塔里木盆地卡塔克隆起西北倾没端良里塔格组碳酸盐岩储层发育特征与影响因素. 石油与天然气地质, 2010, 31: 69–75]
- 25 Wang J Q, Wu T. The carboniferous depositional characteristics and petroleum geology in the Tarim Basin (in Chinese). *Exper Petrol Geol*, 1999, 21: 23–27 [王君奇, 武涛. 塔里木盆地石炭系沉积特征及石油地质意义. 石油实验地质, 1999, 21: 23–27]
- 26 Liu S G, Ma Y S, Wang G Z, et al. Formation Process and Mechanism of the Sinian-Silurian Natural Gas Reservoirs in the Sichuan Basin, China (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014. 1–15 [刘树根, 马永生, 王国芝, 等. 四川盆地地下组合天然气的成藏过程和机理. 北京: 科学出版社, 2014. 1–15]
- 27 Shan X Q, Zhang J, Zhang B M, et al. Dolomite karst reservoir characteristics and dissolution evidences of Sinian Dengying Formation, Sichuan Basin (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2016, 37: 17–29 [单秀琴, 张静, 张宝民, 等. 四川盆地震旦系灯影组白云岩岩溶储层特征及溶蚀作用证据. 石油学报, 2016, 37: 17–29]
- 28 Loyd S J, Corsetti F A, Eagle R A, et al. Evolution of Neoproterozoic Wonoka-Shuram Anomaly-aged carbonates: Evidence from clumped isotope paleothermometry. *Precambrian Res*, 2015, 264: 179–191
- 29 Dennis K J, Affek H P, Passey B H, et al. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO₂. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 7117–7131
- 30 Henkes G A, Passey B H, Wanamaker Jr A D, et al. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 106: 307–325
- 31 Wacker U, Fiebig J, Schoene B R. Clumped isotope analysis of carbonates: Comparison of two different acid digestion techniques. *Rapid Commun Mass Sp*, 2013, 27: 1631–1642
- 32 Passey B H, Levin N E, Cerling T E, et al. High-temperature environments of human evolution in East Africa based on bond ordering in paleosol carbonates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 11245–11249
- 33 Zhuang X B, Gu Y, Shao Z B, et al. Control effect of geothermal field on hydrocarbon accumulation process in Tarim Basin: A case study of Guchengxu uplift (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2017, 38: 502–511 [庄新兵, 顾忆, 邵志兵, 等. 塔里木盆地地温场对油气成藏过程的控制作用——以古城墟隆起为例. 石油学报, 2017, 38: 502–511]
- 34 Xu M, Zhu C Q, Tian Y T, et al. Borehole temperature logging and characteristics of subsurface temperature in the Sichuan Basin (in Chinese). *Chin J Geophys*, 2011, 54: 1054–1060 [徐明, 朱传庆, 田云涛, 等. 四川盆地钻孔温度测量及现今地热特征. 地球物理学报, 2011, 54: 1054–1060]
- 35 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. *Chem Geol*, 1999, 161: 59–88
- 36 Zhu D Y, Zhang D W, Zhang R Q, et al. Fluid alteration mechanism of dolomite reservoirs in Dengying Formation, South China (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2015, 36: 1188–1198 [朱东亚, 张殿伟, 张荣强, 等. 中国南方地区灯影组白云岩储层流体溶蚀改造机制. 石油学报, 2015, 36: 1188–1198]
- 37 Qiang S T, Shen P, Zhang J, et al. The evolution of carbonate sediment diagenesis and pore fluid in Dengying Formation, Central Sichuan Basin (in Chinese). *Acta Sedimentol Sin*, 2017, 35: 797–811 [强深涛, 沈平, 张健, 等. 四川盆地川中地区震旦系灯影组碳酸盐沉积物成岩作用与孔隙流体演化. 沉积学报, 2017, 35: 797–811]
- 38 Qiu N S, Chang J, Zuo Y H, et al. Thermal evolution and maturation of lower Paleozoic source rocks in the Tarim Basin, northwest China. *AAPG Bull*, 2012, 96: 789–821
- 39 Zhu C Q, Hu S B, Qiu N S, et al. Thermal history of the Sichuan Basin, SW China: Evidence from deep boreholes. *Sci China Earth Sci*, 2016, 59: 70–82
- 40 Bonifacie M, Calmels D, Eiler J M. Clumped isotope thermometry of marbles as an indicator of the closure temperatures of calcite and dolomite with respect to solid-state reordering of C–O bonds. *Mineral Mag*, 2013, 77: 735
- 41 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. *Geol Soc Am Bull*, 2015: B31161–B31169

Summary for “利用团簇同位素恢复沉积盆地热历史的探索”

Reconstructing the basin thermal history with clumped isotope

Qiuchen Xu^{1,2}, Nansheng Qiu^{1,2*}, Wen Liu^{1,2} & Qing Chang^{1,3}¹ State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;² College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;³ Zhengzhou Company, New Energy Research Institute (Beijing), Sinopec Star CO., LTD., Zhengzhou 450046, China

* Corresponding author, E-mail: qiunsh@cup.edu.cn

Due to the lack of effective paleo-geothermometers, it has often been difficult to reconstruct the thermal history of marine carbonate strata, resulting in unreliable conclusions. As emerging paleo-geothermometers, the clumped isotope of carbonate rocks could directly provide the temperature information without relying on the assumed isotopes of paleo-fluids, which has shown excellent potential in the study of the thermal history of carbonate reservoirs. To exclude the interference from late diagenesis, this study examined multiple carbonate samples under minor diagenetic alteration, which were selected from several wells in the Tarim Basin and Sichuan Basin to examine the clumped isotope (measured as Δ_{47} values). Considering the temperature range and acid fractionation factors of various clumped isotope formulae, the Defliese's formula was selected to calculate the temperature of clumped isotope. By analyzing the experimental results, the meaning of Δ_{47} temperature in the naturally evolved limestones and dolomites, the reordering rules of ^{13}C – ^{18}O solid-state bond in calcite clumped isotope, and the effects of thermal history on clumped isotope in different lithologies have been comprehensively discussed herein.

The Shun-Ka area located in the center of the Tarim Basin has been subjected to simple tectonic movements and continuous subsidence, because of which the strata of this area are currently experiencing the highest burial depth and temperature, which provide ideal conditions for studying the influence of temperature on Δ_{47} values. The measured Δ_{47} values of 17 samples from the Shun-Ka area were in the range 0.443‰–0.634‰, and the calculated temperatures of the clumped isotope were in the range 49.9–201.7°C. The Δ_{47} temperatures of these samples were higher than their diagenetic temperatures, indicating that Δ_{47} was affected by the burial process with the reordering of solid-state ^{13}C – ^{18}O bonds. Based on the relationship between the Δ_{47} temperature and borehole temperature in the Shun-Ka uplift of the Tarim Basin, it was suggested that the “blocking temperature” of ^{13}C – ^{18}O solid-state bond reordering in the naturally evolved calcites would not be higher than 120°C and the “equilibrium temperature” would not be lower than 160°C, which was consistent with the foreign laboratory results. Furthermore, to compare the effect of clumped isotope in different lithologies, another 11 dolomite samples were selected from the central uplift of the Sichuan Basin for analyzing the clumped isotope. The measured Δ_{47} values of dolomites from the Sichuan Basin were in the range 0.423‰–0.537‰, and the calculated temperatures of the clumped isotope were in the range 105.7–233.5°C. Similarly, it is possible that the warming effect associated with increased burial depth resulted in ^{13}C – ^{18}O solid-state bond reordering and a higher temperature, which was the result of both diagenesis and burial heating.

To investigate the effects of thermal history on clumped isotope, the first-order approximation model was used to simulate the clumped isotope values based on the thermal history reported in previous research. The initial diagenesis temperature was set to 20°C, and it was assumed that the Δ_{47} temperatures of samples were only affected by diagenesis temperature and thermal history. Results revealed that the Δ_{47} temperature calculated using the first-order approximation model of limestone samples from the Yingshan Formation of the Tarim Basin exhibited good agreement with the measured temperature, but the calculated Δ_{47} temperature in the dolomites considerably differed from the actual measured temperature. This conflict could have occurred due to various thermodynamic properties (such as frequency factors and activation energy) and the complex diagenesis process between limestones and dolomites. Therefore, the first-order approximation model could be used more accurately to describe the effect of the basin's thermal history on ^{13}C – ^{18}O solid-state reordering in calcites. However, further research should be conducted on dolomites to build an inversion model focusing on the thermal history of the basin and clumped isotope.

clumped isotope, thermal history, carbonate rocks, paleo-geothermometers, Tarim Basin, Sichuan Basin

doi: 10.1360/N972018-00458