

四川邻水地热井含膏盐段岩屑碳氧同位素特征

刘建清, 黄从俊, 朱华平, 何利, 冉敬

中国地质调查局成都地质调查中心(西南地质科技创新中心), 成都 610218

摘要 【目的】碳、氧同位素是碳酸盐岩重要的地球化学指标之一, 在揭示沉积、成岩流体特征方面发挥着重要作用, 已成为人们研究碳酸盐岩的基本手段之一。目前, 国内外已开展了大量石灰岩—白云岩阶段的碳、氧同位素研究, 但对于硫酸盐—碳酸盐阶段的碳、氧同位素研究较少。沉积序列中的硫酸盐—碳酸盐阶段, 仍有可供测试的碳、氧元素, 为此项研究提供了可能。目前已有华蓥山地表三叠系膏盐段及澳大利亚 Reichenhall 含膏盐地层的碳、氧同位素研究, 但这些研究较少且均集中在地表样品。开展地腹膏盐样品碳、氧同位素的研究具有重要的理论意义。【方法】在四川盆地华蓥山东侧四川邻水县高滩镇倒碑村地热井钻进过程中, 以嘉陵江组—雷口坡组膏盐夹层岩屑为研究对象, 开展了碳、氧同位素研究。【结果】(1) 倒碑地热井膏盐夹层岩屑 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于 -2.56‰ ~ -15.47‰ , 平均值为 -9.13‰ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于 -4.68‰ ~ -0.12‰ , 平均值为 -2.86‰ , Z 值普遍低于 120, 与其海相沉积的特征不符。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值明显低于华蓥山地表三叠系膏盐地层及澳大利亚 Reichenhall 膏盐地层; (2) 按两种计算方式地层温度分别为 $28.18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $111.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ (平均值为 $68.45\text{ }^{\circ}\text{C}$), $4.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $78.21\text{ }^{\circ}\text{C}$ (平均值为 $38.91\text{ }^{\circ}\text{C}$)。前者接近地层现今温度, 后者偏低可能与计算公式 $\delta^{18}\text{O}$ 的取值有关。【结论】该区膏盐地层碳、氧同位素主要受到地层褶皱前深埋阶段热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 作用以及地层褶皱、断裂、抬升后地表淡水的大量灌入影响。地层褶皱前较高的地层温度和有机碳的交换, 以及褶皱、断裂后地表水的淡化, 是导致该区膏盐层 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 偏低的根本原因。在沉积阶段, 可能有少许淡水作用和影响。

关键词 邻水县; 地热井; 碳、氧同位素; TSR 作用; 地表水

第一作者简介 刘建清, 男, 1969 年出生, 教授级高级工程师, 岩石学, E-mail: liujq1@tom.com

中图分类号 P597 **文献标志码** A

0 引言

碳氧同位素是碳酸盐岩的重要地球化学指标, 是沉积和成岩流体信息的重要载体, 是碳酸盐岩重要的研究手段和方法, 目前国内外开展了大量碳酸盐岩的碳氧同位素研究^[1-2]。根据沉积学沉积蒸发序列的研究, 碳酸盐—石膏带沉积发生在碳酸盐岩沉积之后海水进一步浓缩阶段^[3]。在蒸发盆地中, 白云岩化碳酸盐岩十分常见, 它们形成于盐水蒸发前的演化阶段, 常分布于沿岸和潮坪环境, 呈薄的夹层产于层状石膏并向盆地尖灭。在缺乏岩盐的蒸发盆地, 白云岩—膏盐共生十分常见。上述蒸发序列中白云岩化模式被解释为萨布哈、渗透回流作用^[4-5], 因此, 在与蒸发岩共生的古老的白云岩中 $\delta^{18}\text{O}$ 负偏被认为是不正常的, $\delta^{13}\text{C}$ 负偏更是少见。这些负偏的个例包括地中海的 Messinian 地区^[6]、红海^[7]、特拉华州盆地的二叠系^[8]、

手稿日期: 2023-08-28; 收修改稿日期: 2024-01-29

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20221733, DD20230322) [Foundation: Geological Survey Project of China Geological Survey, No. DD20221733, DD20230322]

安大略志留系 Salina 地层^[9]、德克萨斯州白垩系^[10]、格陵兰岛的晚二叠世^[11]、波兰的蔡希斯坦地区^[12]，它们被解释为大气淡水的作用、成岩阶段的增温作用或者是二者的共同作用，但结论似乎并不令人信服^[13]。新近 Spötl *et al.*^[13]也研究澳大利亚三叠系 Reichenhall 地层与膏盐伴生的白云岩氧同位素亏损特征。国内朱井泉^[14]开展过川东地区华蓥山地表三叠系含膏盐段的氧碳同位素研究。回顾过去，由于石膏在地表容易风化淋滤，遭受剥蚀，地表不容易保存，开展与碳酸盐伴生的膏岩的氧碳同位素研究仍然较少。蒸发性海水较正常海水具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[4-5]，但由于膏盐岩地表出露少，加之上述负偏的个例，地史中膏盐中碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 是正偏还是负偏？其影响因素是什么？如果负偏是否还存在与大气淡水作用、成岩增温不同的其它因素？因此，与蒸发性海水相关膏盐的氧碳同位素资料需要进一步积累、分析和总结，而井下岩心资料处于沉积后深埋的成岩环境中，其碳氧同位素及其影响因素的研究显得尤为重要。

为寻找和发现地热水资源，促进地方经济发展，在四川盆地华蓥山东侧四川省邻水县高滩镇倒碑村实施了地热井钻探。钻探仅钻遇少量地下热水，未达到钻探目的。地热井钻遇下三叠统嘉陵江组（ T_{1j} ）和中三叠统雷口坡组（ T_{2l} ）膏岩夹层。对钻井过程中的膏盐岩夹层开展了氧碳同位素分析，结合仅有的地层水分析资料开展综合研究，旨在分析该区井下膏盐岩的碳氧同位素特征，丰富与碳酸盐伴生的膏盐岩碳氧同位素资料。

1 地质背景

1.1 地表地层及钻井地质结构

地热井位于华蓥山东侧四川省邻水县高滩镇倒碑村邻水向斜西翼，开孔地层为下侏罗统自流井组（图1），依次钻遇上三叠统须家河组、中三叠统雷口坡组、下三叠统嘉陵江组，钻遇最老地层为嘉陵江组二段。在雷口坡组、嘉陵江组钻遇膏岩夹层。其中嘉陵江组二段（ T_{1j}^2 ）为浅灰色泥质灰岩，三段（ T_{1j}^3 ）为灰白色白云质灰岩夹灰白色石膏及浅灰色泥质灰岩，四段（ T_{1j}^4 ）为浅灰色泥质灰岩夹灰白色白云质灰岩及灰白色石膏，五段（ T_{1j}^5 ）底为浅灰色泥质灰岩夹灰白色石膏，往上为灰白色白云质灰岩夹灰黑—浅灰色泥质灰岩及灰白色石膏；雷口坡组一段（ T_{2l}^1 ）为海侵序列，为灰黑—浅灰色泥灰岩夹浅灰白色白云质灰岩，二段（ T_{2l}^2 ）为海退序列，为浅灰—灰白色白云质灰岩夹灰白色石膏，三段（ T_{2l}^3 ）为海侵序列，为浅灰—深灰色泥质灰岩及浅灰色白云质灰岩（图2），雷口坡四段（ T_{2l}^4 ）和五段（ T_{2l}^5 ）沉积缺失。由上可见，膏岩层主要产自嘉陵江组三段至五段及雷口坡组二段。

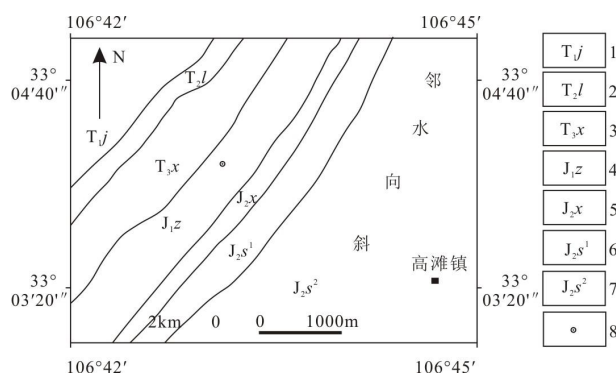


图 1 倒碑村地热井及邻区地质图^[15]

1.嘉陵江组; 2.雷口坡组; 3.须家河组; 4.自流井组; 5.新田沟组; 6.下沙溪庙组; 7.上沙溪庙组; 8.井位

Fig.1 Geological map of geothermal well and adjacent area in Daobei village^[15]

1. Jialingjiang Formation; 2. Leikoupo Formation; 3. Xujiache Formation; 4. Ziliujing Formation; 5. Xintiangu Formation; 6. Xiashaximiao Formation; 7. Shangshaximiao Formation; 8. location of the well

表 1 倒碑村地热井膏盐段岩石矿物组成

Table 1 Mineral composition of the paste salt section from the geothermal well in Daobei village

样品 编号	井深/m	层位	矿物含量/%								
			石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	硬石膏	菱铁矿	杂卤石	黏土矿物
M1	1 718~1 720	T ₂ ^l	5.8				40.4	53.8			
M2	1 720~1 722	T ₂ ^l	3.0			0.7	12.8	83.5			
M3	1 722~1 724	T ₂ ^l	1.8				15.2	83.0			
M4	1 724~1 726	T ₂ ^l	7.2			0.7	44.2	47.9			
M5	1 726~1 728	T ₂ ^l	7.4	8.2			47.7	25.7		11.0	
M6	2 058~2 060	T ₁ ^s	1.7	3.3				90.8	4.2		
M7	2 062~2 064	T ₁ ^s						96.0	4.0		
M8	2 066~2 068	T ₁ ^s	1.4					93.5	5.1		
M9	2 070~2 072	T ₁ ^s	1.4			0.6		96.7	1.3		
M10	2 078~2 080	T ₁ ^s	1.6			2.1		94.8	1.5		
M11	2 080~2 082	T ₁ ^s	1.5			3.5		93.8	1.0	0.2	
M12	2 380~2 382	T ₁ ^j	1.5				14.0	74.6	9.9		
M13	2 382~2 384	T ₁ ^j	1.5				9.6	83.7	5.2		

注：T₁^j 嘉陵江组三段；T₁^s 嘉陵江组五段；T₁^l 雷口坡组二段。

1.2 含膏层段岩石学特征

华蓥山东侧四川省邻水县高滩镇倒碑村地热井嘉陵江组—雷口坡组岩屑录井表明膏岩层呈灰白色粉末状。岩屑全岩矿物 X 衍射表明，其矿物组成主要为硬石膏和白云石，其中硬石膏含量介于 25.7%~96.7%，以嘉陵江组五段石膏含量最高，白云石含量介于 0~47.7%，且主要在嘉陵江组三段和雷口坡组二段，菱铁矿含量介于 0~9.9%，主要在嘉陵江组，方解石含量介于 0~3.5%，钾长石含量介于 0~8.2%，石英含量介于 0~7.4%，黏土矿物仅 1 726~1 728 m 雷口坡组二段产出，含量为 11%，杂卤石仅 2 080~2 082 m 嘉陵江组五段产出，含量为 0.2%（表 1）。扫描电镜下，硬石膏板状晶形及钾长石解理清楚（图 3）。

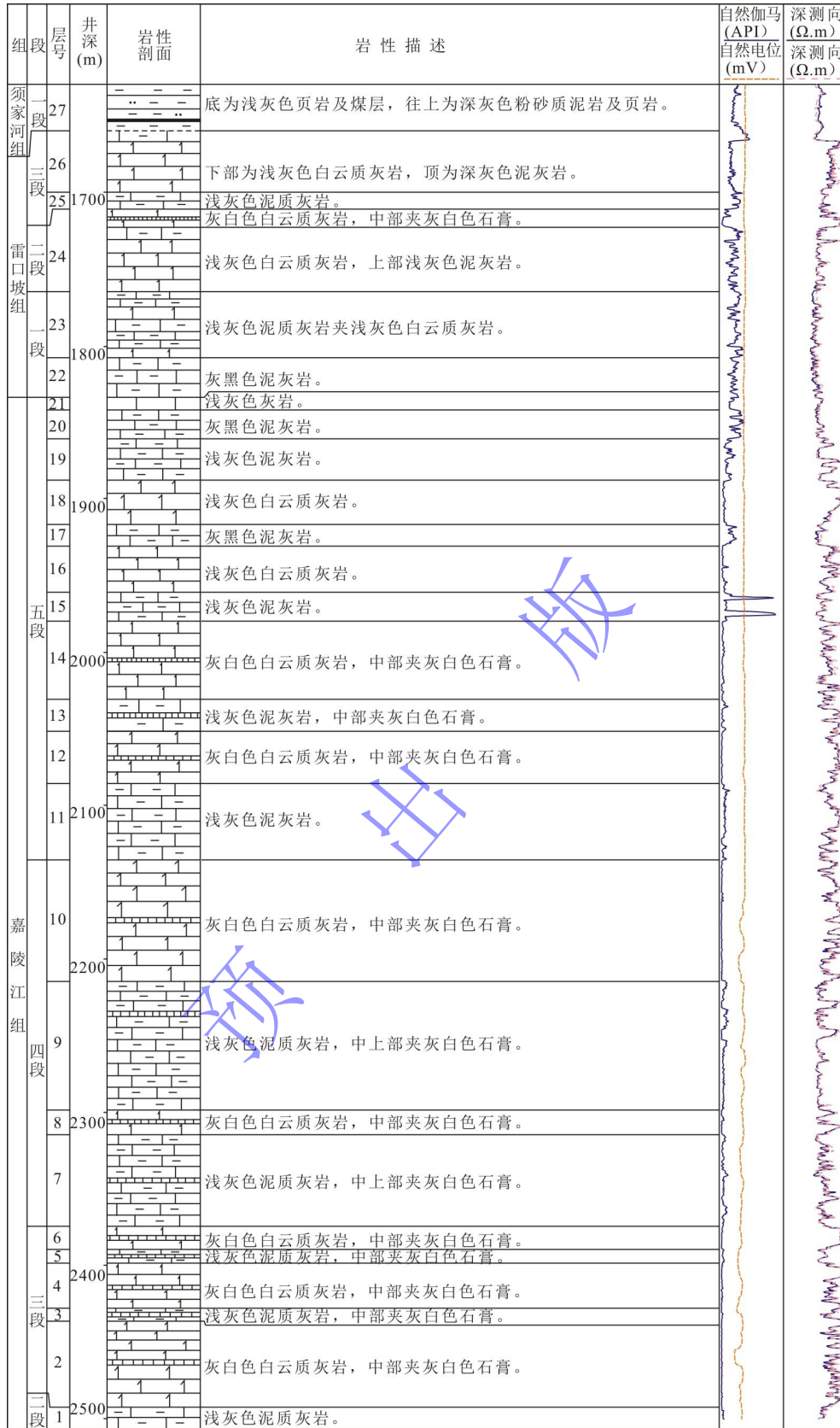


图 2 邻水县高滩镇倒碑村地热井膏岩层段柱状图

Fig.2 Stratigraphic column of the gypsum section from the geothermal well in Daobei village, Gaotan town, Linshui county

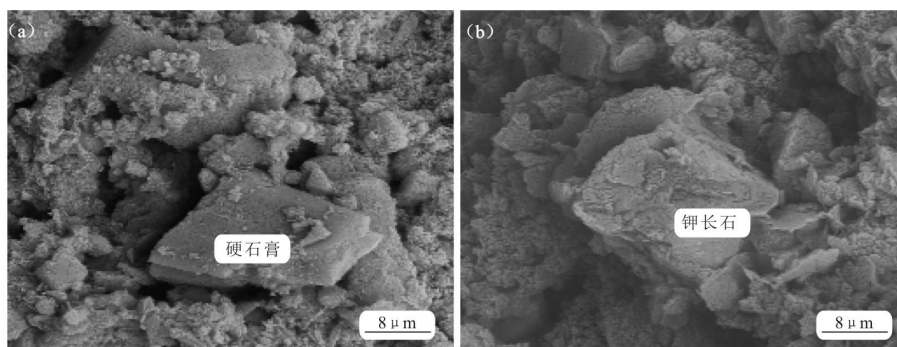


图3 倒碑村地热井岩屑扫描电镜图像

(a) 板状硬石膏；(b) 钾长石，见矿物解理

Fig.3 Scanning electron microscope image of rock cuttings from the geothermal well in Daobei village

(a) tabular anhydrite; (b) potassium feldspar, visible mineral cleavage

研究表明，海水略有浓缩，溶解度最小的碳酸盐主要是方解石首先沉淀；当海水蒸发到原体积的 19%或浓度为 15%~17% ($d=1.1$) 时，石膏类矿物开始析出；当海水浓度为 26% ($d=1.2$) 时，石盐开始结晶；海水浓度为 31%~31% ($d=1.28$) 时，泻利盐开始析出；进一步浓缩之 33%~34% ($d=1.31$) 浓度时，钾石盐开始结晶；浓度增大至 35% ($d=1.34$) 时析出光卤石；共结点时最后析出的矿物是水氯镁石。因此，蒸发矿物结晶序列，可以划分为六个阶段，即碳酸盐、石膏沉积阶段；石盐沉积阶段；石盐和硫酸钠镁盐沉积阶段（即硫酸钠镁盐阶段）；钾、镁盐阶段（即钾石盐阶段）；光卤石阶段和水氯镁石阶段^[3]。在蒸发岩剖面上，由下至上可以相应地划分出六个沉积带，其矿物组合见表 2。

表 2 蒸发岩浓缩剖面矿物组成^[3]

Table 2 Mineral composition of concentrated evaporate profile^[3]

蒸发岩分带	析出矿物组合	成岩作用产物
水氯镁石带	水氯镁石、共结硼酸盐、光卤石、六水泻盐—四水化物、石盐、石膏、碱式碳酸盐	方棚石、硫镁矾、菱铁矿、硬石膏
光卤石带	光卤石、六水泻盐（和其他水化物至四水化物）、石盐、石膏、（杂卤石）、碱式碳酸镁	硫镁矾（钾盐镁矾）、硬石膏、菱铁矿
钾石盐阶段	钾石盐、六水泻盐、（泻利盐）、杂卤石、石盐、碱式碳酸镁	钾盐镁矾、无水钾镁矾、硫镁矾、菱铁矿
硫酸钠镁盐带	泻利盐、（六水泻盐）、（白钠镁矾）、（杂卤石）、石盐、石膏、碱式碳酸镁	硫镁矾、硬石膏、菱铁矿
石盐带	石盐、石膏、方解石、碱式碳酸镁	硬石膏、白云石、菱铁矿
碳酸盐—石膏带	石膏、方解石、（文石）	硬石膏、白云石、方解石

根据上述蒸发序列、蒸发矿物组合特征及倒碑地热井岩屑矿物组成特点，认为嘉陵江组三段、雷口坡组四段以硬石膏和白云石为主，处于碳酸盐—石膏带，嘉陵江组五段膏盐硬石膏含量最高，含菱铁矿，偶含杂卤石，浓缩程度较高，主要为石盐带，局部进入硫酸钠镁盐带。总体上嘉陵江组至雷口坡组均未达到大规模钾盐成盐阶段。倒碑地热井岩屑中含石英、钾长石、少量黏土矿物等陆源碎屑矿物，表明其沉积时仍受到陆源碎屑的影响，应为靠近古陆的地区。同时，石膏进入地下深处易脱水转变为硬石膏，该区井下膏盐段均为硬石膏的特征也表明，其经历了地下深处的脱水作用。

表3 倒碑地热井膏岩夹层岩屑碳、氧同位素值、特征值及计算温度

Table 3 Carbon and oxygen isotope values, characteristic values, and calculated temperatures of intercalated paste cuttings from Daobei geothermal well

样品编号	井深/m	层位	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$	Z 值	$t_1/^\circ\text{C}$	$t_2/^\circ\text{C}$
CO1	1 714~1716	T ₂ ²	-3.22	27.54	-4.35	116.79	31.57	7.24
CO2	1 718~1 720	T ₂ ²	-4.24	26.49	-4.05	116.89	37.00	11.58
CO3	1 720~1 722	T ₂ ²	-5.74	24.94	-4.68	114.86	45.40	18.34
CO4	1 722~1 724	T ₂ ²	-4.19	26.54	-2.77	119.54	36.73	11.36
CO5	1 724~1 726	T ₂ ²	-3.02	27.75	-2.75	120.16	30.54	6.42
CO6	1 726~1 728	T ₂ ²	-2.56	28.22	-2.75	120.39	28.18	4.54
CO7	2 058~2 060	T ₁ ⁵	-6.39	24.27	-0.88	122.32	49.19	21.43
CO8	2 060~2 062	T ₁ ⁵	-7.09	23.55	-2.54	118.57	53.37	24.86
CO9	2 062~2 064	T ₁ ⁵	-7.43	23.20	-3.58	116.27	55.44	26.57
CO10	2 064~2 066	T ₁ ⁵	-10.02	20.53	-1.20	119.85	72.04	40.65
CO11	2 066~2 068	T ₁ ⁵	-8.53	22.07	-1.29	120.41	62.31	32.31
CO12	2 068~2 070	T ₁ ⁵	-9.32	21.25	-2.49	117.56	67.41	36.65
CO13	2 070~2 072	T ₁ ⁵	-14.72	15.69	-4.11	111.55	105.86	72.23
CO14	2 072~2 074	T ₁ ⁵	-15.31	15.08	-3.36	112.79	110.45	76.91
CO15	2 074~2 076	T ₁ ⁵	-15.47	14.91	-3.51	112.41	111.71	78.21
CO16	2 076~2 078	T ₁ ⁵	-15.17	15.22	-3.81	111.94	109.35	75.78
CO17	2 078~2 080	T ₁ ⁵	-14.29	16.13	-4.14	111.70	102.57	68.94
CO18	2 080~2 082	T ₁ ⁵	-14.60	15.81	-3.12	113.64	104.94	71.30
CO19	2 080~2 084	T ₁ ⁵	-15.32	15.07	-3.33	112.85	110.53	76.99
CO20	2 380~2 382	T ₁ ³	-7.25	23.39	-0.12	123.44	54.34	25.66
CO21	2 382~2 384	T ₁ ³	-7.94	22.67	-1.31	120.66	58.59	29.19

注: T₁³ 嘉陵江组三段; T₁⁵ 嘉陵江组五段; T₁² 雷口坡组二段。

2 样品采集与分析方法

以嘉陵江组—雷口坡组膏盐岩岩屑为主要研究对象,采集钻进过程中洁净的膏盐岩屑样品。首先采用常规分选方法将样品破碎并过筛,然后在双目显微镜下挑选,粒度一般为 60~80 目,再将挑选出的岩屑在玛瑙研钵中磨成 200 目。样品测试分析采用 100%磷酸法,在中国地质调查局成都地质调查中心实验室完成,测试依据和标准为 DZ/T 0184.17—1997《碳酸盐矿物或岩石中碳、氧同位素组成的磷酸法测定》。测试仪器为德国 FiniganMAT253 气体质谱仪,取 200 目样品 10 mg、110 °C 下烘烤 2 h,再取 5 mL 100%纯磷酸,样品经抽真空去气和磷酸脱水后放入反应瓶横温 75 °C 反应 1 h,所得 CO₂ 气体经纯化和收集后进行质谱分析,以参考物质 GBW00416 作为工作标准,误差小于±0.2%。 $\delta^{13}\text{C}$ 以 PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 以 PDB 和 SMOW 为标准^[16-17]。

倒碑村地热井地层水水量较小,仅获取 1 件地层水样品。地层水样当日采用 0.45 μm 的

微孔滤膜进行抽滤，并分成三份，分别用于矿化度、阴离子和阳离子测试。其中，用于阳离子测试的水样加入优级纯硝酸至 pH 值小于 2。地层水样采集后在 2 周内进行测试，测试单位为中国地质大学（武汉）环境学院，水样化学组分平均误差均在 5% 以内^[18]。

3 分析结果

测试结果表明，倒碑地热井嘉陵江组—雷口坡组膏盐夹层岩屑 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于 $-2.56\text{‰} \sim -15.47\text{‰}$ ，平均值为 -9.13‰ 。如 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰})$ 换算成 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$ ，可按以下公式计算：

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰}) = 1.3086\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} (\text{‰}) + 30.86^{[19]} \quad (1)$$

按 (1) 式计算的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 介于 $14.91\text{‰} \sim 28.22\text{‰}$ ，平均值为 21.44‰ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$ 介于 $-4.68\text{‰} \sim -0.12\text{‰}$ ，平均值为 -2.86‰ (表 3)。

对仅有的地层水采样，分析结果如表 4 所示。

表 4 黄海海水与地层水的对比

Table 4 Correlation between Yellow Sea and formation water

类别	g/L									mg/L		
	矿化度 (盐度)	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Sr ²⁺	B ³⁺
原始海水	32	0.34	9.89	0.38	1.19	0.13	2.42	17.53	61.00	0.17	7.80	4.30
地层水	3.18	0.03	0.19	0.61	0.15	0.15	1.82	0.12	0.09	2.29	13.01	0.98

4 讨论

4.1 碳、氧同位素

Keith *et al.*^[20]推导出如下方程式来区分侏罗纪的和时代更晚的海水灰岩和淡水灰岩：

$$Z = 2.048(\delta^{13}\text{C} + 50) + 0.498(\delta^{18}\text{O} + 50) \quad (\text{PDB 标准}) \quad (2)$$

它们的研究结果表明：Z 值 120 以上的碳酸盐岩应归入海水型，Z 值 120 以下的碳酸盐岩应被纳入淡水型，而 Z 值接近 120 的碳酸盐岩为未定型。这一结论被许多研究者的研究结果所证实^[2,19-20]。根据 (2) 式计算表明，倒碑地热井嘉陵江组—雷口坡组膏岩夹层岩屑 Z 值最小为 111.55，最大值为 123.44，平均值为 116.89。嘉陵江组—雷口坡组在川东地区是已证实的典型的相蒸发岩—碳酸盐沉积序列，是早中生代上扬子海相碳酸盐台地的重要组成部分。该区 Z 计算结果 (表 3)，该区膏盐岩明显受到淡水作用的影响。

全岩矿物 X 衍射结果表明，该区嘉陵江组—雷口坡组膏岩岩屑样品含少量的方解石、白云石及菱铁矿，它们提供了可供同位素值测试的 C、O 元素。一般认为在碳酸盐—膏盐沉积阶段，海水盐度增大，白云岩相对发育， $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值增高^[13]。朱井泉^[14]对华蓥山地区地

表三叠系嘉陵江组—雷口坡组含膏盐段白云岩及灰岩碳、氧同位素测试也表明，白云岩样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值都大于灰岩样品的相应值。对倒碑地区地热井方解石含量(%)大于检出限的岩屑与其 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值相关性统计表明(图4, 5)，方解石含量(%)与其 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值并非呈明显的负相关关系，而呈分散的无规律状，表明该区膏盐岩屑碳、氧同位素值可能已不能代表沉积时的原始组成。

华蓥山地区地表嘉陵江组—雷口坡组含膏盐段白云岩及灰岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于-2.4‰~-10.9‰，平均值为-5.4‰， $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于+5.4‰~-6.5‰，平均值为+0.2‰^[14]。而同在华蓥山附近的倒碑地热井 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于-2.56‰~-15.47‰，平均值为-9.13‰。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于-4.68‰~-0.12‰，平均值为-2.86‰，可以看出倒碑地热井 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有明显负偏的特点。将倒碑地区地热井膏盐岩屑 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值与现代各类碳酸盐沉积物的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值相比^[14]，有很大一部分数据落点于淡水石灰岩是区域， $\delta^{18}\text{O}$ 明显偏离值较大的蒸发白云岩， $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值除相对于淡水石灰岩外，整体负偏(图6)。

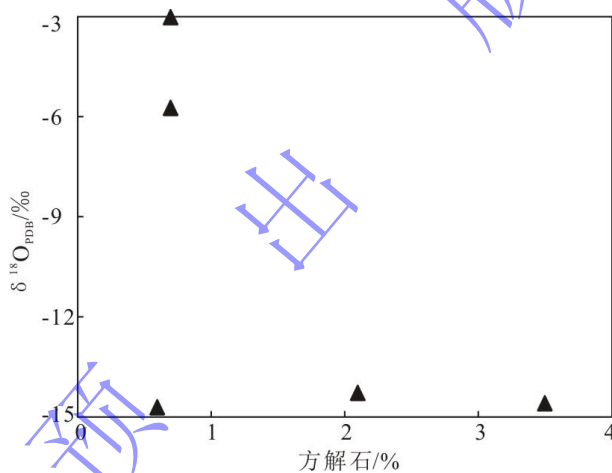


图4 方解石与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 相关性

Fig.4 Correlation between calcite content and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$

Spötl *et al.*^[13]也研究了澳大利亚三叠系 Reichenhall 地层 $\delta^{18}\text{O}$ 负偏膏盐地层特征，其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于-2.1‰~-5.7‰， $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于+2.6‰~+0.2‰。这些数据显著高于华蓥山地区地表及井下岩屑的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值。对于华蓥山地区地表三叠系地层白云岩及灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值解释为沉积后的淡水改造。倒碑地区膏盐岩屑含一定量是石英、长石、粘土矿物等陆源碎屑，表明位于古陆边缘，沉积时可能也受到淡水作用的影响，但这可能不是主要因素，主要的淡水作用可能是成岩后期地表水的灌入；而澳大利亚 Reichenhall 地层 $\delta^{18}\text{O}$ 负偏被解释为白云石形成早期的淡水作用影响和地层温度增加情况下的白云石重结晶作用。澳大利亚 Reichenhall 地层 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 与三叠系海水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 的相近。对倒碑地热井下如此负偏的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$

值除淡水作用之外，可能还有其他作用的影响。

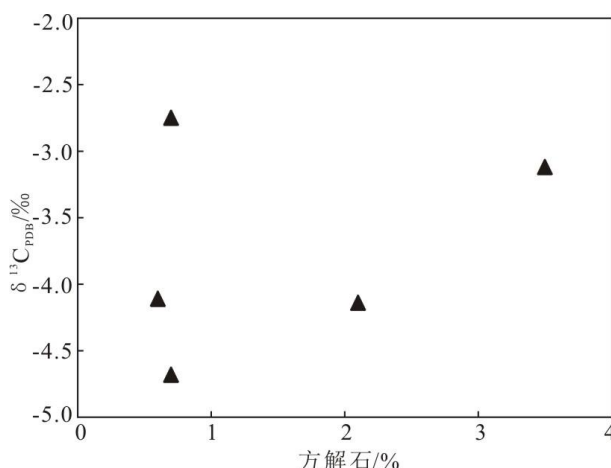


图5 方解石与 $\delta^{13}C_{PDB}$ 相关性

Fig.5 Correlation between calcite content and $\delta^{13}C_{PDB}$

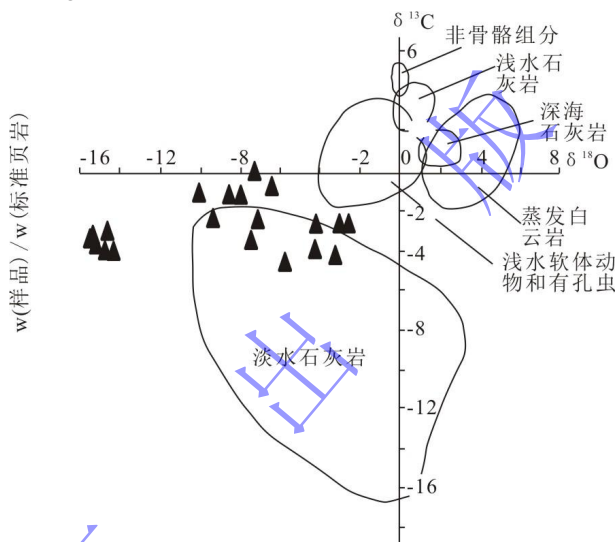
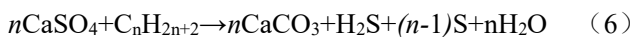
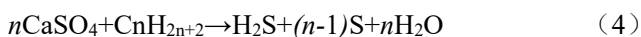


图6 倒碑地热井膏盐碳、氧同位素分布特征与现代不同类型沉积物的比较^[4]

Fig.6 Distribution of the carbon and oxygen isotopes inof paste cutting from their Daobei geothermal well and their comparison with different types of sediments in recent times^[4]

针对四川盆地东北部普光等特大型富含硫气田的发现，国内学者从岩石学、矿物学、地球化学的角度对下三叠统白云岩优质储层开展了全面系统的研究工作，证实了储层中广泛存在热化学硫酸岩还原作用（TSR）^[21]。热化学硫酸岩还原作用（TSR）发生需要发育较薄的膏盐层，并处于大于 120 °C 以上的地温环境，在有机质成熟和封闭的体系下进行复杂的连带反应^[21]：



研究表明, 温度升高及富含 C¹² 有机质的参与将导致 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 的降低^[1-2]。在地腹较高的温度环境下, 热化学硫酸岩还原作用, 烃类有机质的参与, 将大幅降低碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值。该区具多层膏盐薄夹层, TSR 可能是该区地热井岩屑 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 较低的重要原因之一。

Craig^[22]曾提出如下方程式根据氧同位素计算碳酸盐岩形成温度:

$$t/^{\circ}\text{C}=16.9-4.38(\delta\text{c}-\delta\text{w})+0.10(\delta\text{c}-\delta\text{w})^2 \quad (7)$$

式中: δc 为 $3\text{CaCO}_3+2\text{H}_3\text{PO}_4(100\%)=\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2+3\text{CO}_2+3\text{H}_2\text{O}$ 在 25 °C 反应时的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值; δw 为 25 °C 时所测试的 CaCO_3 样品(化石、岩石、矿物)与海水平衡的 CO_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 一般为 41.2 (设 $\delta\text{H}_2\text{O}\neq 0$), 以上均为 SMOW 标准^[2]。对倒碑地热井计算结果如表 3 中 t_1 所示, 碳酸盐岩形成温度介于 28.18 °C~111.71 °C, 平均值为 68.45 °C。地热井测井资料显示, 该区嘉陵江组—雷口坡组地层温度介于 65 °C~70 °C, 总体与地层温度接近。温度低于 TSR 所要求的 120 °C 的原因, 可能是后期地表水灌入的作用所致。

4.2 地层水

该区仅获取 1 件地层水样, 测试分析表明其盐度(矿化度)为 3.18 g/L。黄海水在 25 °C 的盐度为 32 g/L^[23]。对比黄海水与该区地层水, 可发现除 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Li^+ 、 Sr^{2+} 较黄海水略高外, 该区地层水离子浓度含量较低且均低于黄海水, 总盐度(矿化度)更是数量级降低(表 4)。该区地层水盐度(矿化度)的降低应与地表淡水的灌入有着密切的关系。

研究表明, 海水盐度与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈明显的正相关关系, 水体盐度越低, $\delta^{18}\text{O}$ 值越低^[23-24]。因此, 倒碑地热井膏盐岩岩屑 $\delta^{18}\text{O}$ 明显偏低, 应与地层水严重淡化, 其盐度(矿化度)偏低有着密切的关系。但遗憾的是, 目前缺乏低盐度水体与 $\delta^{18}\text{O}$ 值相关性的参考资料。该区地层水盐度(矿化度)及离子浓度偏低或与地表水沿华蓥山断裂的大量灌入有关。

刘子琦等^[25]曾研究了贵州西部洞穴水的氧同位素特征, 洞穴水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 -7.48‰。根据白云石—水氧同位素分馏方程^[26-27]:

$$1000\ln\alpha_{\text{白云石-水}}=\delta^{18}\text{O}_{\text{白云石}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{地层水}}=2.73\times 10^6\times T^{-2}+0.26 \quad (8)$$

可计算白云石与水平衡的绝对温度(K), 式中 $\alpha_{\text{白云石-水}}$ 为白云石与水的分馏系数, $\delta^{18}\text{O}$ 均为 SMOW 标准。计算结果如表 4 中 t_2 所示, 温度介于 4.54 °C~78.21 °C, 平均值为 38.91 °C, 其最高温度与钻井时测井温度(65 °C~70 °C)接近。该区计算温度偏小的原因, 一是地表淡水的快速灌入, 特别是华蓥山主峰冬季冰雪融化温度更低地表淡水的灌入, 二是根据(8)式倒碑地区地史时期的地表水 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能较贵州西部地区大, 这可能是由于地表膏盐的淋滤溶蚀导致地表水盐度和 $\delta^{18}\text{O}$ 增大所致。

4.3 综合分析

从表 1 可以看出，倒碑地区膏盐岩屑含一定的石英、长石、黏土矿物等陆源碎屑，表明该区靠近古陆边缘。因此，来自古陆的淡水作用的影响可能也是存在的。但可能不是导致该区 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显偏低的重要原因。

而从中国南方现今地温梯度看，为 $24.1\text{ }^\circ\text{C}/\text{km}^{[28]}$ ，倒碑地区雷口坡组底部上覆地层厚 $4503\text{ m}^{[15]}$ ，地表平均温度按 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 计算，雷口坡组底界地层温度应在 $133\text{ }^\circ\text{C}$ ，加上雷口坡组底部火山岩（绿豆岩）的作用，在较高的地层温度和薄层膏盐的作用下，应发生热化学硫酸岩还原作用（TSR）。这一作用的发生导致了膏盐层段 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值的急剧降低，可能也是最重要的原因。

中侏罗世末期，在湖南雪峰山强大的陆内造山作用下，自湘西至四川盆地形成了基底卷入褶皱带→隔槽式褶皱带→堆垛式褶皱带→隔档式褶皱带（高陡褶皱带）→宽缓日尔曼式褶皱带^[29]。这一作用导致了雪峰山西侧地区地层的褶皱、断裂的形成和地表的抬升。华蓥山倒碑地区位于隔档式褶皱带（高陡褶皱带），背斜（如华蓥山背斜）陡立，向斜宽缓（如邻水向斜），华蓥山断裂即在这一时期形成。地表淡水沿华蓥山断裂快速下渗，导致了三叠系嘉陵江组—雷口坡组膏岩夹层 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值的再次降低。

地表水，特别是冬季冰雪水的快速渗透，不仅大大降低了地层水的盐度（矿化度）和碳、氧同位素值，同时降低了地层温度，使地层温度由地层褶皱抬升前的 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 降低到现今地层的 $65\text{ }^\circ\text{C}\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据（7）式计算的温度接近现今地层温度，应是地表水的灌入降温所致；而根据（8）式计算的温度低于地层温度，可能是计算中采用的洞穴水 $\delta^{18}\text{O}$ 值低于地史时期的实际 $\delta^{18}\text{O}$ 值，中侏罗世地层抬升后，出露地表的三叠系膏盐可能会溶蚀导致盐度（矿化度）和 $\delta^{18}\text{O}$ 值不会很低。多期地质作用对 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响依然有深刻的烙印。

5 结论

（1）该区膏盐夹层矿物组成主要为硬石膏、白云石、方解石、菱铁矿，处于硫酸盐—碳酸盐沉积阶段。偶含石英、长石、黏土矿物等陆源碎屑，靠近古陆，在沉积作用期间可能受到少许淡水的作用和影响。

（2）倒碑地热井膏盐夹层岩屑 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 介于 $-2.56\text{‰}\sim 15.47\text{‰}$ ，平均值为 -9.13‰ 。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 介于 $-4.68\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$ ，平均值为 -2.86‰ ，Z 值普遍低于 120，与其海相沉积特征不符。它们明显低于前人发表的华蓥山地区地表三叠系嘉陵江组—雷口坡组含膏岩段白云石及方解石及澳大利亚 Reichenhall 膏盐地层的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值。

（3）地层水盐度（矿化度）为 3.18 g/L ，显著低于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 黄海水的盐度。地层水大部分

离子矿化度也低于 25 °C 黄海水。

(4) 导致该区膏盐夹层岩屑碳、氧同位素明显偏低的主要原因是地层褶皱前深埋环境下的热化学硫酸岩还原作用 (TSR) 和地层褶皱、抬升后的地表淡水沿断裂灌入。

(5) 两种方法计算的地层温度分别为 28.18 °C~111.71 °C (平均值为 68.45 °C), 4.54 °C~78.21 °C (平均值为 38.91 °C)。所计算的温度均低于热化学硫酸岩还原作用 (TSR) 所需温度, 可能与地表水的大量灌入和降温有关。前者接近地层现今温度, 后者则偏低, 可能与地史时期的地表水 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 取值有关。

致谢 本文地层水资料由成都地质调查中心袁建飞博士提供, 在此谨致谢意。

参考文献 (References)

- [1] 佟宏鹏. 川东地区三叠系飞仙关组碳酸盐岩氧、碳同位素组成特征及成岩流体性质[D]. 成都: 成都理工大学, 2010: 1-73. [Tong Hongpeng. The oxygen and carbon isotopic compositions and the diagenetic fluid of Feixianguan carbonates in Early Triassic, eastern Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2010: 1-73.]
- [2] 陈荣坤. 稳定氧碳同位素在碳酸盐岩成岩环境研究中的应用[J]. 沉积学报, 1994, 12 (4): 11-21. [Chen Rongkun. Application of stable oxygen and carbon isotope in the research of carbonate diagenetic environment[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1994, 12(4): 11-21.]
- [3] 华东石油学院岩矿教研室. 沉积岩石学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1982: 48. [Rock and Mineral Teaching and Research Office of East China Petroleum Institute. Sedimentary petrology[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1982: 48.]
- [4] Hardie. Dolomitization: a critical view of some current views[J]. J. Sedim. Petrol, 1987, 57, 166-183.
- [5] Tucker ME. Dolomites and dolomitization models. In: Carbonate Sedimentology (Ed. by ME Tucker & VP Wright) [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1990, 365-400.
- [6] Supko PR, Stoffers P, Coplen TB. Petrography and geochemistry of Red Sea dolomite. In: Initial reports of the deep sea drilling project[R]. 1974: 867-878.
- [7] Pierre C, Fontes JC. Isotope composition of Messinian sediments from Mediterranean sea as indicators of palaeoenvironments and diagenesis. In: Initial reports of the deep sea drilling project[R]. 1978: 635-650.
- [8] Magaritz M, Anderson RY, Holser WT, et al. Isotope shifts in the late Permian of Delaware basin, Texas, precisely timed by varved sediments[J]. Earth Planet. Sci. Lett, 1983, 66, 111-124.
- [9] O'Shea KJ, Miles MC, Fritz P, et al. Oxygen-18 and carbon-13 in the carbonates of the Salina Formation of southwestern Ontario[J]. Can. J. Earth Sci. , 1988, 25, 182-194.
- [10] Sheu DD. ^{13}C and ^{18}O compositions of carbonates from a cyclic carbonate-evaporate rock sequence: evidence for meteoric water input[J]. Chem. Geol. , 1990, 81, 157-162.
- [11] Magaritz M, Stemmerik L. Oscillation of carbon and oxygen isotope compositions of carbonate rocks between evaporate and open marine environments, Upper Permian of east Greenland[J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 1989, 93, 233-340.
- [12] Peryt TM, Magaritz M. Genesis of evaporate-associated platform dolomite: case study of the Main Dolomite (Zechstein, Upper Permian), Leba elevation, northern Poland[J]. Sedimentology, 1990, 37, 745-761.
- [13] Spötl C, Burns S J. Formation of ^{18}O -depleted dolomite within a marine evaporitic sequence, Triassic Reichenhall Formation, Austria[J]. Sedimentology, 1991, 38(6): 1041-1057.
- [14] 朱井泉. 四川华蓥山三叠系含膏盐段的碳氧同位素特征及其意义[J]. 岩石学报, 1990, 6(4): 67-74. [Zhu Jingquan. The features and their significanc of carbon and oxygen isotopes in the saline Formation of Triassic, Huaying Mountain, Sichuan province[J]. Acta Petrologica Sinica, 1990, 6(4): 67-74.]

- [15] 四川省地质局航空区域地质调查队. 中华人民共和国区域地质测量报告, 1: 20 万广安幅[R]. 1980. [Aerial Regional Geological Survey Team, Sichuan Geological Bureau. Regional geological survey report of the People's Republic of China, 1:200000 Guang'an sheet[R]. 1980.]
- [16] 唐永永, 毕献武, 和利平, 等. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳—氧同位素地球化学特征研究[J]. 岩石学报, 2011, 27 (9): 2635-2645. [Tang Yongyong, Bi Xianwu, He Liping, et al. Geochemical characteristics of trace elements, fluid inclusions and carbon-oxygen isotopes of calcites in the Jinding Zn-Pb deposit, Lanping, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(9): 2635-2645.]
- [17] 杨平, 谢渊, 汪正江, 等. 黔北震旦系灯影组流体活动与油气成藏期次[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41 (3): 313-322. [Yang Ping, Xie Yuan, Wang Zhengjiang, et al. Fluid activity and hydrocarbon accumulation Period of Sinian Dengying Formation in northern Guizhou, South China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(3): 313-322.]
- [18] 李明辉, 袁建飞, 黄从俊, 等. 四川广安铜锣山背斜热储性质及地热成因模式[J]. 水文地质工程地质, 2020, 47 (6): 36-46. [Li Minghui, Yuan Jianfei, Huang Congjun, et al. A study of the characteristics of geothermal reservoir and genesis of thermal groundwater in the Tongluoshan anticline near Guang'an in east Sichuan[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(6): 36-46.]
- [19] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 38. [Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, et al. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 38.]
- [20] Keith M L, Weber J N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(10/11): 1787-1816.
- [21] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR 对深部碳酸盐岩储层的溶蚀改造: 四川盆地深部碳酸盐岩优质储层形成的重要方式[J]. 岩石学报, 2006, 22 (8): 2182-2194. [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: An important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan Basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2182-2194.]
- [22] Craig H. The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. In: Stable isotopes in oceanographic studies and palaeotemperatures (Ed. by Tonging E) [M]. Pisa: Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleate, 1965, 161-182.
- [23] 陈郁华. 黄海水 25℃ 恒温蒸发时的析盐序列及某些微量元素分布规律[J]. 地质学报, 1983, 57 (4): 379-390. [Chen Yuhua. Sequence of salt separation and regularity of some trace elements distribution during isothermal evaporation (25℃) of the Huanghai sea water[J]. Acta Geologica Sinica, 1983, 57(4): 379-390.]
- [24] 刘宝珺, 曾允孚. 岩相古地理基础和工作方法[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 322. [Liu Baojun, Zeng Yunfu. Basis and working method of lithofacies paleogeography[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 322.]
- [25] 刘子琦, 李红春, 徐晓梅, 等. 贵州中西部洞穴水系与碳酸钙的稳定同位素意义[J]. 地质论评, 2007, 53 (2): 233-241. [Liu Ziqi, Li Hongchun, Xu Xiaomei, et al. Stable isotopes of water and carbonate samples from caves in central western Guizhou: Implications of paleoclimate and paleoenvironment[J]. Geological Review, 2007, 53(2): 233-241.]
- [26] Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, et al. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environment[J]. Geology, 2005, 33(4): 317-320.
- [27] 杨平, 刘家洪, 杨菲, 等. 黔北灯影组自生石英流体包裹体特征及油气成藏演化[J]. 沉积与特提斯地质, 2018, 38 (2): 82-93. [Yang Ping, Liu Jiahong, Yang Fei, et al. Fluid inclusions in authigenic quartz and hydrocarbon accumulation in the Dengying Formation in Renhuai, northern Guizhou[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2018, 38(2): 82-93.]
- [28] 袁玉松, 马永生, 胡圣标, 等. 中国南方现今地热特征[J]. 地球物理学报, 2006, 49 (4): 1118-1126. [Yuan Yusong, Ma Yongsheng, Hu Shengbiao, et al. Present-day geothermal characteristics in South China[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2006, 49(4): 1118-1126.]
- [29] 马力, 陈焕疆, 甘克文, 等. 中国南方大地构造和海相油气地质[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 6-16. [Ma Li, Chen Huanjiang, Gan Kewen, et al. Tectonic and marine petroleum geology in South China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 6-16.]

Carbon and Oxygen Isotope Characteristics of Rock

Debris in the Salt-bearing Section of Geothermal Well in Linshui County, Sichuan Province

LIU JianQing, HUANG CongJun, ZHU HuaPing, HE Li, RAN Jing

Chengdu Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Southwest China), Chengdu 610218, China

Abstract: [Objective] Carbon and oxygen isotopes are important geochemical indices of carbonate rocks, play an important role in revealing the characteristics of sedimentary and diagenetic fluids, and have become one of the basic means to study carbonate rocks. At present, a large number of studies on carbon and oxygen isotopes in limestone-dolomite have been conducted globally, but there are few studies on carbon and oxygen isotopes in sulfate-carbonate. In the sulfate-carbonate stage of the sedimentary sequence, there are still carbon and oxygen elements that can be tested, which makes this study possible. There are currently studies on carbon and oxygen isotopes of the plaster salt section of Huaying Mountain and the plaster bearing strata of Reichenhall Formation, Australia, but these studies are few and concentrated on surface samples. It is of great theoretical significance to study carbon and oxygen isotopes of underground paste and salt samples. [Methods] In the process of drilling a geothermal well in Doubei Village, Gaotan Town, Linshui County, and Sichuan, to the east of Huaying Mountain in Sichuan Basin, carbon and oxygen isotopes of paste salt interbedding cuttings of Jialingjiang-Lekoupo Formation were studied. [Results and Discussions] (1) The $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰) of paste salt interbedding cuttings in the Daobei geothermal well ranges from -2.56 to -15.47, with an average value of -9.13. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰) ranges from -4.68 to -0.12, with an average value of -2.86, and the Z-value is lower than 120, which is inconsistent with the characteristics of marine sediments. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values were significantly lower than that of the Triassic paste salt formation in Huaying Mountain and the Reichenhall paste salt formation in Australia; (2) According to the two calculation methods, the formation temperature is 28.18 °C-111.71 °C, the average value is 68.45 °C and 4.54 °C-78.21 °C, the average value is 38.91 °C. The former was close to the present temperature of the formation, but the latter was lower, which may be related to the selection of $\delta^{18}\text{O}$ in the calculation formula. [Conclusions] The carbon and oxygen isotopes of the underground salt-salt strata in this area are mainly affected by the thermochemical sulfate reduction (TSR) in the deep-buried stage before the formation fold and the massive inflow of surface fresh water after the formation fold, fracture and uplift. The high formation temperature and exchange of organic carbon before fold and the desalting of surface water after fold and fracture are the fundamental reasons for the low $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the gypsum salt layer in this area. However, there may be a little freshwater action and influence during the depositional stage.

Key words: Linshui county; geothermal well; carbon and oxygen isotopes; thermochemical sulfate reduction (TSR); surface water