

文章编号:1009-9603(2022)03-0045-08

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.202103026

# 微量碳酸盐岩碳氧同位素在线分析方法与应用

——以渤海湾盆地渤南洼陷为例

綦艳丽

(中国石化胜利油田分公司 勘探开发研究院,山东 东营 257015)

**摘要:**碳酸盐岩碳氧同位素组成变化对湖盆沉积环境、水体性质、气候变化等具有重要指示意义。利用微量碳酸盐岩碳氧同位素在线分析方法对渤南洼陷沙四段上亚段和沙三段下亚段湖相页岩进行分析,结果表明,沙四段上亚段的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 均为负值,呈现较好的正相关关系,指示断陷发育期湖盆水体环境封闭性较强、盐度较高; $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值负偏,除一定程度受淡水补给的影响外,还与沉积时期湖水中硫酸盐含量高有关, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值较轻则主要是成岩中晚期胶结作用的结果。与沙四段上亚段相比,沙三段下亚段的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值整体变重,二者之间相关性较好,反映出断陷鼎盛期较为封闭和稳定的湖泊水体环境;纵向上从沙三段下亚段下部至上部碳氧同位素组成呈现一定的差异性,指示从沉积早期至晚期,具有气候从相对干旱向温暖湿润变化,以及水体盐度逐渐降低的特点。

**关键词:**沙河街组;碳氧同位素;沉积环境;水体盐度;气候变化;渤南洼陷

中图分类号:TE122.2

文献标识码:A

## On-line analysis method of carbon and oxygen isotopes in trace carbonate rocks and its application: A case study of Bonan Sag in Bohai Bay Basin

QI Yanli

(Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company,  
SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257015, China)

**Abstract:** The variation of carbon and oxygen isotopes composition of carbonate rock is highly indicative of the sedimentary environment, water salinity, and climate change of lake basins. The lake shale of Lower Es<sub>3</sub> (the Lower Submember of the 3<sup>rd</sup> Member of Eocene Shahejie Formation) and Upper Es<sub>4</sub> (the Upper Submember of the 4<sup>th</sup> Member of Eocene Shahejie Formation) in Bonan Sag was studied, according to the on-line analysis method of the carbon and oxygen isotopes of trace carbonate rock. The results show that  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  in Upper Es<sub>4</sub> are both negative, and are positively correlated. It indicated a closed brackish lacustrine environment with a high temperature during the development of fault depression. The negative deviation of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  was not only influenced by freshwater supply but also related to the high sulfate content in the lake during the sedimentary period. The light  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  resulted mainly from the cementation in the middle-late period of diagenesis. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  in Lower Es<sub>3</sub> were relatively heavy and well correlated, which implied that the lacustrine environment during the peak period of fault depression was hydrologically closed and stable. The variation of carbon and oxygen isotopes of carbonate rocks in the longitudinal direction indicated a shift from a relatively dry climate to a warm and humid climate during the early to late sedimentation. Meanwhile, the water salinity gradually decreased.

**Key words:** Eocene Shahejie Formation; carbon and oxygen isotopes; sedimentary environment; water salinity; climate change; Bonan Sag

收稿日期:2021-08-22。

作者简介:綦艳丽(1986—),女,山东莱州人,高级工程师,从事油气地球化学研究工作。E-mail:qiyali.slyt@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技攻关项目“济阳坳陷页岩油可动性主控因素与甜点评价”(P19017-6)和“济阳东部深层砂砾岩油气富集机制与勘探方向”(P21037-1)。

湖泊原生碳酸盐岩蕴含了湖盆演化、气候变化、水体性质、物源供给等重要信息,碳酸盐岩碳氧同位素组成变化对湖盆沉积环境、水体性质、气候变化等具有指示意义<sup>[1-6]</sup>,可用于湖泊封闭性、古气候变化、古盐度、古水温以及古生产力等研究。

传统的碳酸盐岩碳氧同位素分析方法是在相应的真空系统与温度条件下,将碳酸盐岩样品与饱和磷酸反应、纯化,收集生成的CO<sub>2</sub>,然后送入同位素质谱仪(IRMS)进行离线分析,该方法操作复杂,耗时较长,且需求的样品量较大。随着连续流稳定同位素质谱技术的发展,实现了样品的在线制备,然后将生成的CO<sub>2</sub>及参考气经一路引入同位素质谱仪,其优点为分析速度快,可实现对大批量样品的连续分析,但易造成较大的误差<sup>[7-9]</sup>。笔者通过ISOprime100同位素质谱仪双路在线分析方法,完成样品的自动酸化、在线制备与纯化过程,将样品气和参考气经分别独立的两路引入同位素质谱仪,实现了微量碳酸盐岩样品的在线分析测定。

渤南洼陷地层发育完整、沉积厚度大、油气富集,具备良好的油气成藏条件和较大的资源潜力<sup>[10]</sup>。前期研究认为渤南洼陷沙四段上亚段沉积时期为咸水湖泊沉积环境,沙三段下亚段沉积时期为微咸水-半咸水湖泊沉积环境<sup>[11-12]</sup>;但近年来随着对咸化环境烃源岩研究的深入,认为咸化环境烃源岩具有早生早排、运移距离短、油气资源量大的特点<sup>[12-14]</sup>。受该新理论的重要启示,笔者通过对渤南洼陷沙四段上亚段和沙三段下亚段页岩中碳酸盐岩碳氧同位素的分析测试,对比不同层段碳氧同位素组成差异,探讨渤南洼陷湖泊沉积环境的演化规律,以期为研究区油气勘探提供理论依据。

## 1 区域地质概况

渤南洼陷位于渤海湾盆地济阳拗陷沾化凹陷中部,其北接埕南断裂带和埕东凸起,东与孤岛凸起和孤西断裂相邻,南与陈家庄凸起相接,西以邵家断裂与义和庄凸起为界,勘探面积约为600 km<sup>2</sup>。受中生代燕山运动之后的构造运动影响,渤南洼陷古近系自下而上发育孔店组、沙河街组和东营组,其中沙河街组沉积早期为渤南洼陷构造演化鼎盛期,构造运动相对稳定,湖盆持续沉降,气候温暖潮湿,陆源碎屑携带大量营养物质注入湖泊,水生生物生长繁盛,沉积了咸水-半咸水-淡水环境的沙四段上亚段、沙三段下亚段、沙三段中亚段及沙一段4套有效烃源岩,其中沙四段上亚段的封闭盐湖相和

沙三段下亚段的深湖-半深湖相页岩是渤南洼陷的主力烃源岩<sup>[11-15]</sup>,也是本文的主要研究对象。结合渤南地区勘探实践,根据标准井的岩性、电性组合特征,沙四段上亚段由下向上可精细划分为1—4层组,沙三段下亚段精细划分为9—13层组。

## 2 实验样品与方法

### 2.1 实验样品

本次研究共采集渤南洼陷沙四段上亚段和沙三段下亚段的页岩样品60块。这些层段页岩中的碳酸盐含量较高,样品选择较为系统,可以保证测试结果的准确性以及古沉积环境研究的可靠性。其中罗67井样品多为泥岩裂缝面、含膏泥岩等,以考察成岩作用对碳酸盐岩碳氧同位素组成产生的影响,其他样品在手标本及镜下观察大都未发现明显的重结晶现象,分析结果可以很好地反映原始沉积时期碳酸盐岩碳氧同位素组成特征。

### 2.2 实验方法

选取国家一级标准物质GBW04405和GBW04406作为标准样品,参考前人的工作经验<sup>[16-17]</sup>,经过多次条件实验,对加热温度、样品反应时间、饱和磷酸加入量及质谱仪离子源参数等进行最优化选择。

微量碳酸盐岩碳氧同位素组成测定的实验方法为:①将样品在无污染环境用玛瑙研钵研磨至200目以下。②将样品置于真空烘干箱中,75℃烘干60 min。③取少量样品滴入盐酸,根据反应剧烈程度粗略估算样品中碳酸盐含量。④用注射器针尖挑取一定量的样品放置于“V”字形底的样品反应瓶中。⑤将样品反应瓶置于85℃加热台烘干60 min。⑥用带硅胶隔垫的盖子将反应瓶密封,通过进样针自动加入两滴饱和磷酸,在85℃恒温条件下反应10 min。⑦通过液氮冷阱捕获生成的CO<sub>2</sub>,反应结束后加热冷阱,在-70℃左右释放CO<sub>2</sub>。⑧释放的CO<sub>2</sub>经过-86~-75℃的水阱,进入温度保持在-196℃的液氮冷指,二次纯化、收集CO<sub>2</sub>。⑨反应结束后,加热冷指,在-70℃左右释放CO<sub>2</sub>,平衡后通过毛细管将样品气和参考气经双路引入同位素质谱仪测定碳氧同位素组成。

在测试过程中,利用真空烘干箱对饱和磷酸进行抽真空加热可以有效去除磷酸中的水,并将样品置于加热台上烘烤以去除样品中的水;而针对反应中生成的水,利用液氮冷阱及液氮冷指两次纯化将其去除,从而减少了氧离子置换对于氧同位素所带

来的影响。同时,ISOprime100同位素质谱仪的双路进样模式及微量冷指小体积测试技术对样品的需求量更小,精度更高;当碳酸盐含量小于20 μg时,其测试结果依然有效可靠,从而实现了微量碳酸盐岩样品更为准确的在线分析测定。

利用ISOprime100同位素质谱仪的双路在线分析方法,对样品量约为50 μg的标准物质GBW04405进行测试(表1),其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别为 $-0.59\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ 和 $-8.52\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$ ;标准物质GBW04406的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分别为 $-10.92\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ 和 $-12.36\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ ,分析误差均在测试标准允许范围内。实验中大约每测定6块样品,进行1次已知同位素组成的碳氧同位素一级标准物质

表1 标准物质GBW04405和GBW04406的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 测试结果

Table1 Test results of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  for standard substance GBW04405, GBW04406 ‰

标准物质 测试结果	GBW04405		GBW04406	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$
第1次	0.59	-8.52	-10.96	-12.56
第2次	0.56	-8.47	-10.90	-12.41
第3次	0.61	-8.66	-10.88	-12.35
第4次	0.58	-8.78	-10.98	-12.61
第5次	0.60	-8.19	-11.02	-12.16
第6次	0.62	-8.51	-10.79	-12.18
平均值	0.59	-8.52	-10.92	-12.36
标准偏差	0.02	0.17	0.07	0.16

(GBW04405和GBW04406)测试,以保证仪器的稳定性以及碳氧同位素数据的准确度,每组样品需抽样进行重复性测试,其样品数不少于10%,以确保数据的可靠性。

### 3 实验结果与讨论

碳酸盐岩碳氧同位素组成易受成岩作用、大气水作用、外来流体注入及生物降解等因素的影响,因此在样品采集时应选取成岩改造作用较弱的源岩,尽量避开风化、裂隙、重结晶、方解石脉体等位置。在利用碳酸盐岩碳氧同位素进行沉积环境研究时应对其有效性进行判别,罗67井样品多为泥岩裂缝面、含膏泥岩等,从镜下观察发现其碳酸盐的重结晶现象极为普遍,亮晶方解石呈脉状、透镜体状展布,黄铁矿散点状和凝块状分布(图1),指示后期成岩作用较强。研究表明, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值对沉积后期环境的改变较为敏感<sup>[18]</sup>,随成岩改造作用增强,成岩温度增加, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值越轻,且小于10‰时,岩石后期成岩作用较强<sup>[19-21]</sup>。罗67井样品 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 $-13.3\text{‰} \sim -6.7\text{‰}$ ,主峰分布在 $-11.0\text{‰} \sim -10.0\text{‰}$ (图2), $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值整体较轻,反映罗67井大多数样品受后期成岩改造及碳酸盐重结晶作用影响较大,无法准确反映沉积时期的古环境信息,所以在沙四段上亚段和沙三段下亚段沉积古环境分析过程中对罗67井 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值未做详细讨论。

其他样品在手标本及镜下观察未发现明显的

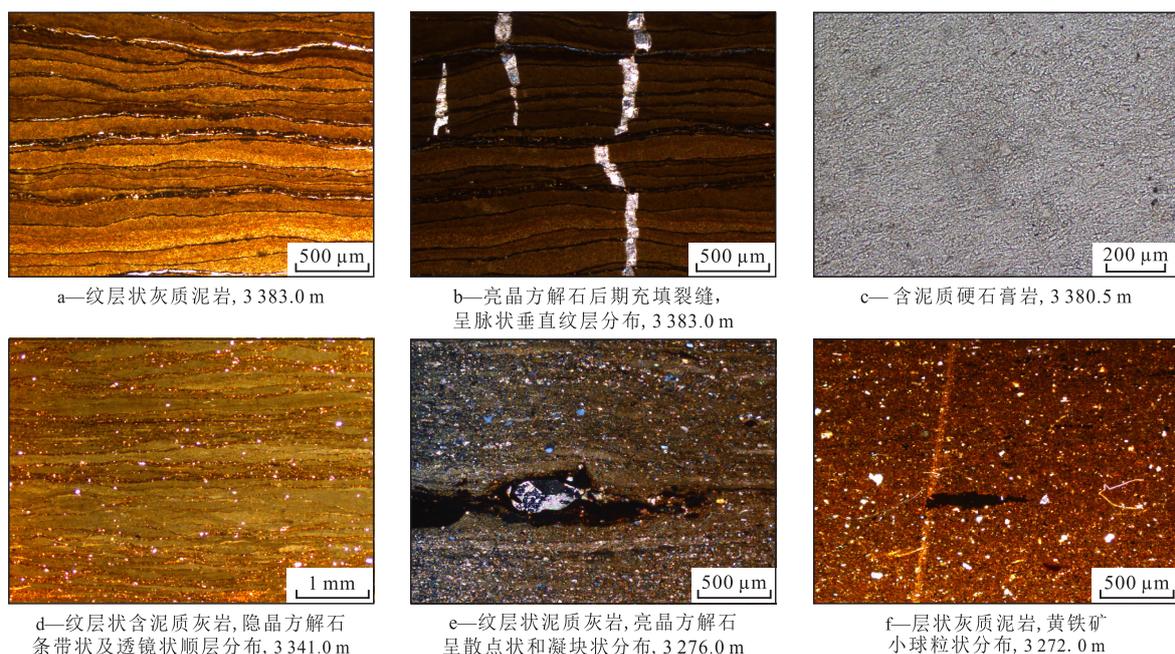


图1 渤南洼陷罗67井样品显微薄片照片

Fig.1 Micrographs of core samples from Well L67 in Bonan Sag

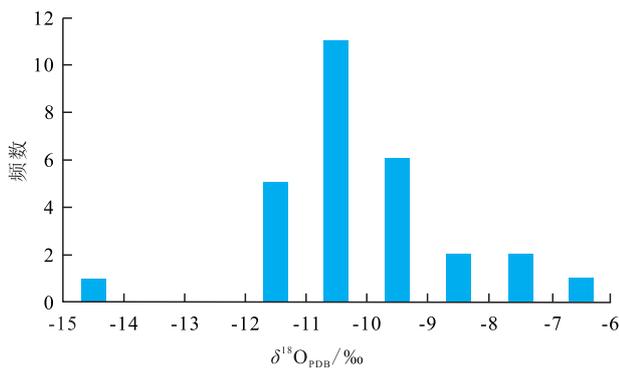


图2 渤南洼陷罗67井 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值分布

Fig.2 Distribution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  from Well L67 in Bonan Sag

重结晶现象,说明样品的碳氧同位素值受成岩作用影响较小,能够满足沉积环境分析的要求。样品基本信息及碳氧同位素分析结果见表2,总体来看渤南洼陷不同层段碳酸盐岩的碳氧同位素组成特征的差异性较大。

### 3.1 沙四段上亚段

渤南洼陷沙四段上亚段碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-7.1\text{‰} \sim -2.6\text{‰}$ ,平均值为 $-5.3\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 $-13.3\text{‰} \sim -5.6\text{‰}$ ,平均值为 $-9.1\text{‰}$ 。碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值的相关性指示沉积时期古湖泊的水文条件,若 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值呈正相关且相关系数越大,指示湖泊的封闭程度越高。研究区沙四段上亚段碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值呈现一定的共变趋势,相关系数大于0.8(图3),表明渤南洼陷沙四段上亚段沉积时期的古湖泊为水体停滞时间较长的封闭性湖泊体系,这与该层段富含石膏、岩盐等典型盐湖相蒸发岩类相一致。

对现代不同类型湖泊中碳酸盐岩碳氧同位素特征研究发现,在封闭型咸水、半咸水湖泊中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 基本为正值, $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 正负值均有,但渤南洼陷沙四段上亚段的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值出现明显负偏,在所有层段中最轻,与前人的研究结果存在一定差异<sup>[1-2,4]</sup>。对于封闭性好的湖泊,影响碳同位素组成的因素主要为生物生产力、蒸发作用及大气与湖泊水体之间的 $\text{CO}_2$ 交换,研究区沙四段上亚段的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值强烈的负漂移,说明在其沉积时期可能有富 $^{12}\text{C}$ 的水体加入,削弱了蒸发作用对湖水碳氧同位素值的影响,因此碳氧同位素组成特征可能更多地反映注入水的特征。

有学者根据对现代沉积剖面的研究,利用碳氧同位素组成对碳酸盐岩成因进行了划分<sup>[22-24]</sup>; I区为与硫酸盐还原作用有关的碳酸盐岩,II区为与甲烷细菌活动生成生物成因气有关的碳酸盐岩,III区

的碳酸盐岩与有机酸脱羧作用有关。将测试分析数据投点到碳酸盐岩成因分析图中(图4),可以看出渤南洼陷沙四段上亚段2—3层组碳酸盐岩大多与有机酸脱羧作用有关,反映出随着埋深增加烃源岩热演化程度升高,发酵细菌逐渐失去活动性,有机酸在热催化作用下发生热脱羧作用,产生烃类和 $\text{CO}_2$ <sup>[17]</sup>,这种 $\text{CO}_2$ 往往富 $^{12}\text{C}$ 与 $^{16}\text{O}$ ,而且在埋藏成岩过程中,温度较高,所以碳氧同位素值均呈高负值,是成岩中晚期胶结作用的结果;沙四段上亚段1层组碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 平均值为 $-4.5\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 平均值为 $-7.4\text{‰}$ ,与2层组相比,碳氧同位素值均相对变重,且数据点多数在与硫酸盐还原作用有关的碳酸盐岩范围内,指示生物生产力较沉积早期有所增高,这是由于渤南洼陷沙四段上亚段的咸化湖泊中硫酸盐沉积物发育广泛,湖水中硫酸盐含量高<sup>[14]</sup>,在硫酸盐细菌的代谢作用下,产生大量富含 $^{12}\text{C}$ 的 $\text{CO}_2$ ,使湖水中富集 $^{12}\text{C}$ ,导致湖泊沉积物碳酸盐岩碳同位素值负偏。所以,碳同位素值负偏现象是有机来源碳在沉积-成岩演化过程转化为碳酸盐岩中无机碳的结果,说明发生过强烈的有机-无机相互作用,进而可以有效地指示该地质历史时期曾经历过生烃作用。

因此,渤南洼陷沙四段上亚段沉积晚期为封闭-半封闭盐湖沉积,烃源岩热演化程度较高,其碳氧同位素值整体负偏的现象,反映出盐湖水体不稳定,受到一定程度淡水注入的影响,且沉积时期湖水中富含硫酸盐,硫酸盐还原作用与有机酸热脱羧作用亦可导致有机碳向无机碳的转化,进而使碳氧同位素值偏轻。同时本次研究为盐湖相烃源岩依然具有较高的生烃潜力提供了有力的证据。

### 3.2 沙三段下亚段

研究区沙三段下亚段碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $1.7\text{‰} \sim 8.1\text{‰}$ ,平均值为 $3.7\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值为 $-11.3\text{‰} \sim -5.4\text{‰}$ ,平均值为 $-8.7\text{‰}$ 。总体来看,碳酸盐岩碳氧同位素值呈现较好的正相关关系,仅有1个数据点较为离散;且在碳酸盐岩成因分析图中均位于与生物成因气有关的碳酸盐岩区域内(图4),说明沙三段下亚段沉积时期湖水中硫酸盐含量低,早期成岩作用以甲烷化作用为主,生烃过程中甲烷优先富集 $^{12}\text{C}$ ,导致伴生的碳酸盐岩中 $^{13}\text{C}$ 含量增高,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值偏正<sup>[4,14]</sup>;与沙四段上亚段相比,碳氧同位素值均相对变重,其中碳同位素值基本为正值。上述特征表明,渤南洼陷沙三段下亚段沉积时期湖泊水体环境较为封闭、稳定,水体滞留时间长,蒸发作

表2 渤南洼陷沙河街组烃源岩样品碳氧同位素分析  
Table2 Carbon and oxygen isotopes in source rocks of Eocene Shahejie Formation, Bonan Sag

井号	层位	埋深/m	岩性	TOC/%	$S_I/(mg \cdot g^{-1})$	$\delta^{13}C_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{PDB}/\text{‰}$
罗69	沙三段下亚段9层组	2 911.3	深灰色泥岩	2.72	4.13	3.7	-9.8
罗69	沙三段下亚段9层组	2 922.0	深灰色灰质油泥岩	0.85	0.24	4.2	-8.2
罗69	沙三段下亚段10层组	2 934.9	深灰色油泥岩	3.3	2.77	2.4	-9.7
罗69	沙三段下亚段10层组	2 935.9	深灰色灰质油泥岩	3.01	1.89	4.7	-8.1
罗69	沙三段下亚段10层组	2 966.8	深灰色灰质油泥岩	2.44	0.98	3.4	-9.9
罗69	沙三段下亚段11层组	2 982.2	深灰色油泥岩	2.96	1.78	3.5	-9.9
罗69	沙三段下亚段12上层组	3 005.7	灰褐色油页岩	5.09	4.52	3.8	-8.9
罗69	沙三段下亚段13上层组	3 061.4	深灰色油泥岩	1.48	0.99	4.5	-9.5
罗69	沙三段下亚段13上层组	3 069.3	灰褐色油页岩	2.78	0.93	4.5	-8.7
罗69	沙三段下亚段13上层组	3 077.5	深灰色灰质泥岩	1.99	0.41	4.1	-7.8
罗69	沙三段下亚段13下层组	3 087.2	深灰色灰质油泥岩	1.29	0.12	3.3	-8.8
罗69	沙三段下亚段13下层组	3 095.2	深灰色灰质泥岩	1.37	0.03	3.7	-7.6
罗69	沙三段下亚段13下层组	3 100.7	深灰色灰质油泥岩	1.41	1.96	4.0	-8.7
罗69	沙三段下亚段13下层组	3 107.7	深灰色灰质泥岩	1.55	1.12	3.3	-8.3
罗69	沙三段下亚段13下层组	3 120.8	深灰色灰质泥岩	0.98	1.66	1.7	-7.1
罗2	沙三段下亚段13下层组	3 129.5	灰色页岩	1.42	1.93	2.0	-11.3
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 777.5	泥质灰岩			3.4	-8.9
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 779.2	泥质灰岩	1.52	0.56	3.5	-8.3
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 781.9	泥质灰岩	1.7	0.77	3.3	-8.7
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 785.0	泥质灰岩	1.86	0.88	3.2	-8.9
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 791.7	泥质灰岩			3.0	-8.8
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 795.6	泥质灰岩	1.61	0.9	8.1	-5.4
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 797.3	泥质灰岩	1.75	0.97	3.2	-8.7
义184-斜30	沙三段下亚段13下层组	3 800.5	泥质灰岩	1.9	1.49	3.2	-9.2
罗2	沙四段上亚段1层组	3 085.0	灰色含膏泥岩			-2.6	-9.1
罗69	沙四段上亚段1层组	3 139.2	灰色泥灰岩	0.06	0.01	-3.0	-5.6
罗14	沙四段上亚段1层组	2 938.0	灰色灰岩	1.02	0.34	-4.7	-8.3
罗14	沙四段上亚段1层组	2 942.2	灰色含膏泥岩	4.25	1.57	-6.0	-7.9
罗14	沙四段上亚段2层组	2 978.5	灰色泥岩	1.59	0.56	-5.8	-8.7
罗14	沙四段上亚段2层组	2 988.5	深灰色泥岩	2.55	0.63	-7.1	-9.8
罗14	沙四段上亚段2层组	2 999.3	深灰色泥岩	1.47	0.29	-6.6	-9.7
罗14	沙四段上亚段2层组	3 005.8	灰色含泥质灰岩	3.79	1.12	-6.3	-10.0

用较强。而异常的数据点则是由于其位于沙三段下亚段13下层组底部,延续了沙四段上亚段沉积时期的湖泊环境,水体较浅,由于淡水补给及细菌降解作用,进而影响其碳氧同位素组成。

在封闭型湖泊中,氧同位素组成主要受蒸发作用的影响,可进一步推测古湖泊水位及古盐度的变

化。为有效表征烃源岩的沉积环境,结合微量元素法、生物标志物分析等多种手段对渤南洼陷沙三段下亚段页岩进行研究。选取罗69井进行剖析(图5),发现沙三段下亚段下部(13层组)与上部(9—12层组)相比具有明显的差异性:下部页岩的氧同位素值较重,为 $-9.5\text{‰} \sim -7.1\text{‰}$ ,平均值为 $-8.3\text{‰}$ ;古盐

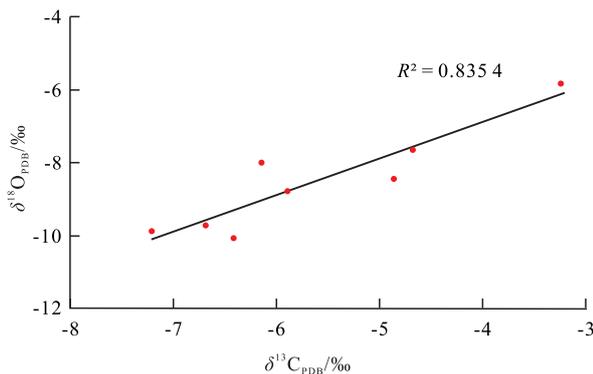
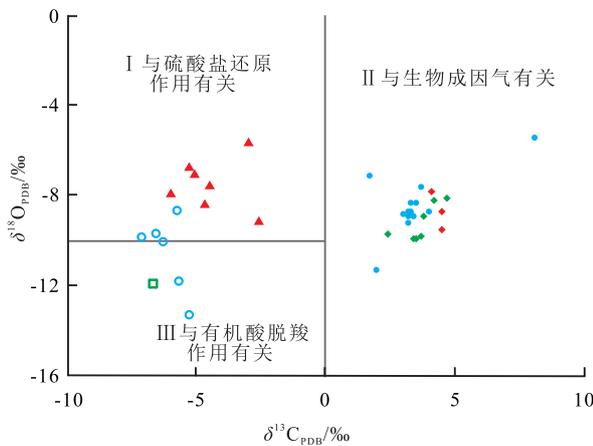


图3 渤南洼陷沙四段上亚段碳酸盐岩碳氧同位素组成特征

Fig.3 Carbon and oxygen isotope compositions of carbonate rocks in Upper Es<sub>4</sub>, Bonan Sag



- ◆ 沙三段下亚段9—12上层组
- ◆ 沙三段下亚段12下—13上层组
- 沙三段下亚段13下层组
- ▲ 沙四段上亚段1层组
- 沙四段上亚段2层组
- 沙四段上亚段3层组

图4 渤南洼陷沙河街组碳酸盐岩碳氧同位素组成特征

Fig.4 Carbon and oxygen isotope compositions of carbonate rocks in Eocene Shahejie Formation, Bonan Sag

度较高,平均值为9.17‰;饱和烃色谱中Pr/Ph值为0.36~0.53,平均值为0.42,具有明显的植烷优势;萘烷中伽马蜡烷含量较高,伽马蜡烷指数(伽马蜡烷/C<sub>30</sub>藿烷)为0.10~0.28,长链藿烷系列呈现C<sub>35</sub>藿烷>C<sub>34</sub>藿烷的“翘尾”分布特点;反映出沉积早期蒸发作用强烈,气候干旱,古湖泊水位较低,盐度较高,指示出咸化还原的沉积环境。上部则具有较轻的氧同位素特征;古盐度有所下降,为0.26‰~10.67‰,平均值为2.96‰;Pr/Ph值为0.46~1.79,平均值为0.98;伽马蜡烷含量较低,伽马蜡烷指数为0.03~0.15,平均值为0.06;升藿烷呈现C<sub>33</sub>>C<sub>34</sub>>C<sub>35</sub>逐渐降低趋势,表明沙三段下亚段上部页岩沉积于弱还原的咸水-半咸水沉积环境。

湖盆初始生产力主要由浮游植物提供,当湖泊生产力高时,浮游植物繁盛,浮游植物通过光合作用优先吸收<sup>12</sup>C,从而使δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>值偏重<sup>[1-5]</sup>,但由于影

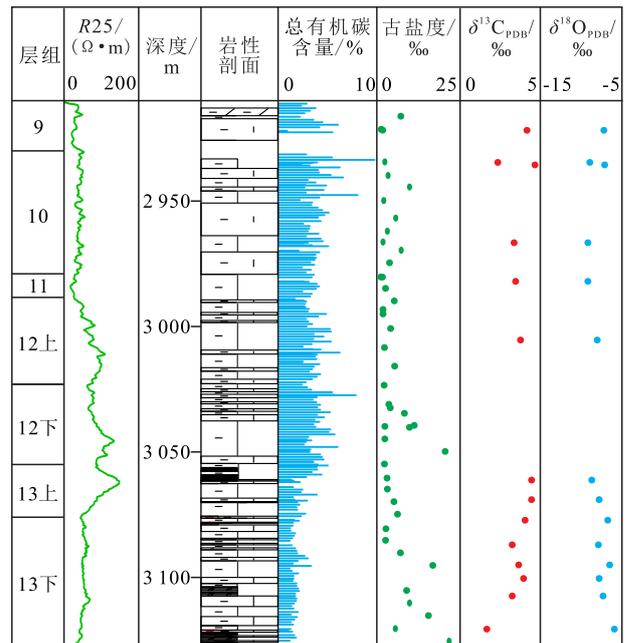


图5 渤南洼陷罗69井沙三段下亚段综合柱状图

Fig.5 Comprehensive column diagram of Well L69 in Lower Es<sub>3</sub>, Bonan Sag

响碳酸盐岩碳同位素组成的因素较为复杂,碳同位素指标常出现多解性,因此需结合其他参数综合研究,才能获得真实的古湖泊环境的演化规律及原始生烃潜力。总有机碳含量在一定程度上也可以指示初始生产力:沙三段下亚段下部δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub>值与其上部基本相似;下部总有机碳含量为0.71%~4.81%,平均值为1.87%,上部总有机碳含量为0.81%~9.32%,平均值为3.59%。但从生烃潜力来看,研究区沙三段下亚段下部的生烃潜力明显高于上部,显示出咸化环境下形成的烃源岩的生烃潜力更大。笔者认为渤南洼陷沙三段下亚段下部为一套咸化高效优质烃源岩,具有早生早排、油气资源量大的特点。

## 4 结论

利用ISOprime100同位素质谱仪的双路在线分析方法,对样品量约为50 μg标准物质GBW04405和GBW04406进行检测,分析误差分别小于±0.2‰和±0.3‰,其相对于传统检测方法所需的样品量少、精度高,重现性好,完全能够满足微量碳酸盐岩碳氧同位素的测试要求。

渤南洼陷沙四段上亚段碳氧同位素值整体较轻,并呈现较好的正相关关系,指示在断陷发育期为水体滞留时间长的封闭性湖泊体系,水体规模较小,受到一定程度淡水注入的影响,且沉积时期湖

水中富含硫酸盐,硫酸盐还原作用、有机酸热脱羧作用导致碳氧同位素值偏轻,可以有效反映地质历史时期有机质的富集与散失,指示沉积-成岩过程中发生的重要变化,进而为研究层位具有较高的生烃潜力提供了有力的依据。

渤南洼陷沙三段下亚段碳氧同位素值纵向上具有明显的差异性,下部为一套咸化优质烃源岩,相对于上部咸水-半咸水沉积环境的烃源岩,其生烃潜力更大,具有早期生、排烃的能力。渤南洼陷沙三段下亚段下部咸化烃源岩的厘定,对具有相似咸化沉积背景的车镇和孤北地区剩余油勘探具有重要的借鉴意义。

### 参考文献

- [1] 刘传联,赵泉鸿,汪品先.湖相碳酸盐岩碳同位素的相关性与生油古湖泊类型[J].地球化学,2001,30(4):363-367.  
LIU Chuanlian, ZHAO Quanhong, WANG Pinxian. Correlation between carbon and oxygen isotopic ratios of lacustrine carbonates and types of oil-producing paleolakes [J]. *Geochimica*, 2001, 30(4):363-367.
- [2] 刘庆.渤海湾盆地东营凹陷烃源岩碳氧同位素组成及地质意义[J].石油实验地质,2017,39(2):247-252.  
LIU Qing. Composition and geologic significance of carbon and oxygen isotopes in hydrocarbon source rocks, Dongying Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2017, 39(2): 247-252.
- [3] 程传捷,于炳松,武重阳,等.塔里木盆地顺北地区奥陶系一间房组碳酸盐岩成岩相研究[J].石油实验地质,2020,42(1):42-52.  
CHENG Chuanjie, YU Bingsong, WU Chongyang, et al. Diagenetic facies of carbonate rocks in Yijianfang Formation, Shunbei area, Tarim Basin [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(1):42-52.
- [4] 刘传联.东营凹陷沙河街组湖相碳酸盐岩碳氧同位素组分及其古湖泊学意义[J].沉积学报,1998,16(3):109-114.  
LIU Chuanlian. Carbon and oxygen isotopic compositions of lacustrine carbonates of the Shahejie Formation in the Dongying Depression and their paleolimnological significance [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1998, 16(3): 109-114.
- [5] 陈根,朱正杰,周兵.湖泊沉积物碳酸盐碳、氧同位素研究进展[J].四川地质学报,2010,30(1):75-78.  
CHEN Gen, ZHU Zhengjie, ZHOU Bing. Advances in research into carbon and oxygen isotopes of lacustrine carbonate [J]. *Acta Geologica Sichuan*, 2010, 30(1):75-78.
- [6] 蔡观强,郭锋,刘显太,等.沾化凹陷新近系沉积物的C、O、Sr、Nd同位素组成变化对古环境变迁的记录[J].地球化学,2007,36(6):569-577.  
CAI Guanqiang, GUO Feng, LIU Xiantai, et al. C, O, Sr and Nd isotopic records for Neogene sedimentary environmental changes of Zhanhua Sag [J]. *Geochimica*, 2007, 36(6):569-577.
- [7] 朱园园,邱海鸥,杜永,等.应用GasBench II-IRMS优化碳氧同位素分析方法[J].岩矿测试,2014,33(6):789-794.  
ZHU Yuanyuan, QIU Haiou, DU Yong, et al. Evaluation and optimization of experimental conditions for carbon and oxygen isotopes analysis using GasBench II-IRMS method [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6):789-794.
- [8] 陶成,把立强,李广友,等.GasBench-IRMS在碳酸盐岩 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 在线连续分析中的应用[J].岩矿测试,2006,25(4):334-336.  
TAO Cheng, BA Liqiang, LI Guangyou, et al. Application of GasBench-IRMS in on-line continuous measurement of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in carbonate rock samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(4):334-336.
- [9] 邓文峰,韦刚健,李献华.不纯碳酸盐碳氧同位素组成的在线分析[J].地球化学,2005,34(5):495-500.  
DENG Wenfeng, WEI Gangjian, LI Xianhua. Online analysis of carbon and oxygen isotopic compositions of impure carbonate [J]. *Geochimica*, 2005, 34(5):495-500.
- [10] 彭丽,陆永潮,彭鹏,等.渤海湾盆地渤南洼陷沙三段下亚段泥页岩非均质性特征及演化模式——以罗69井为例[J].石油与天然气地质,2017,38(2):219-229.  
PENG Li, LU Yongchao, PENG Peng, et al. Heterogeneity and evolution model of the Lower Shahejie Member3 mud-shale in the Bonan Subsag, Bohai Bay Basin: An example from Well Luo69 [J]. *Oil & Gas Geology*, 2017, 38(2):219-229.
- [11] 王广利.济阳坳陷古近纪分子古生物及其沉积环境[J].中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(3):8-11,24.  
WANG Guangli. Molecular paleontology and its depositional environment during the Eocene Jiyang depression, China [J]. *Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science*, 2010, 34(3):8-11, 24.
- [12] 刘鹏.渤南洼陷古近系早期成藏作用再认识及其地质意义[J].沉积学报,2017,35(1):173-181.  
LIU Peng. Geological significance of re-recognition on early reservoir forming of Paleogene in Bonan sag [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2017, 35(1): 173-181.
- [13] 王雨菡,丁伟铭,刘璇,等.渤海湾盆地渤南洼陷沙河街组三段下亚段岩相特征及有机质富集成因[J].石油与天然气地质,2019,40(5):1106-1114.  
WANG Yuhuan, DING Weiming, LIU Xuan, et al. Lithofacies and causal mechanism of organic matter enrichment in the lower sub-member of the 3rd member of Shahejie Formation, Bonan Sag, Bohai Bay Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2019, 40(5): 1106-1114.
- [14] 孟涛,刘鹏,邱隆伟,等.咸化湖盆深部优质储集层形成机制与分布规律——以渤海湾盆地济阳坳陷渤南洼陷古近系沙河街组四段上亚段为例[J].石油勘探与开发,2017,44(6):896-906.  
MENG Tao, LIU Peng, QIU Longwei, et al. Formation and distribution of the high quality reservoirs in a deep saline lacustrine basin: A case study from the upper part of the 4th member of Paleogene Shahejie Formation in Bonan sag, Jiyang depression, Bohai Bay Basin, East China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(6):896-906.

- [15] 刘鹏.不同体系域碎屑岩储集体成岩演化差异——以渤南洼陷沙三段为例[J].油气地质与采收率,2019,26(2):60-67,93.  
LIU Peng.Diagenetic evolution difference of clastic reservoirs in different system tract: A case study of 3rd member of Shahejie Formation in Bonan Sag,Jiyang Depression[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2019,26(2):60-67,93.
- [16] 杨会,唐伟,吴夏,等.KielIV-IRMS 双路在线分析微量碳酸盐的碳氧同位素[J].岩矿测试,2014,33(4):480-485.  
YANG Hui,TANG Wei,WU Xia, et al. Carbon and oxygen isotope analysis of trace carbonate by Kiel IV-IRMS using on-line dual technique [J].Rock and Mineral Analysis,2014,33(4):480-485.
- [17] 李龙,郑永飞,周根陶,等.硅酸盐岩中微量碳酸盐的碳氧同位素分析及其地球化学应用[J].岩石学报,2002,18(1):109-116.  
LI Long,ZHENG Yongfei,ZHOU Gentao, et al. Carbon and oxygen isotope analyses of minor carbonate in silicate rocks and their geochemical applications [J].Acta Petrologica Sinica,2002,18(1):109-116.
- [18] 刘福田,李荣西,赵帮胜,等.鄂尔多斯盆地西南缘蓟县系碳酸盐岩碳氧同位素特征及其地质意义[J].兰州大学学报:自然科学版,2018,54(5):597-603,611.  
LIU Futian,LI Rongxi,ZHAO Bangsheng, et al.Characteristics of carbon and oxygen isotopes of the Jixian System carbonate rocks in the southwestern margin of Ordos Basin and their implication [J].Journal of Lanzhou University:Natural Sciences,2018,54(5):597-603,611.
- [19] 张顺,刘惠民,王永诗,等.东营凹陷古近系页岩成岩事件及其对页岩储集空间发育特征的影响[J].油气地质与采收率,2019,26(1):109-118.  
ZHANG Shun,LIU Huimin,WANG Yongshi, et al. Diagenetic event of Paleogene shale and its influence on development characteristics of shale pore space in Dongying Sag[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2019,26(1):109-118.
- [20] 安天下.渤南洼陷古近系—新近系砂岩储层地层水特征及成因演化过程[J].特种油气藏,2020,27(1):30-39.  
AN Tianxia.Formation water properties and genesis evolution of Paleogene-Neogene sandstone reservoirs in South Bohai Depression[J].Special Oil & Gas Reservoirs,2020,27(1):30-39.
- [21] 毛玲玲,伊海生,季长军,等.柴达木盆地新生代湖相碳酸盐岩石学及碳氧同位素特征[J].地质科技情报,2014,33(1):41-48.  
MAO Lingling,YI Haisheng,JI Changjun, et al.Petrography and carbon-oxygen isotope characteristics of the Cenozoic lacustrine carbonate rocks in Qaidam Basin [J].Geological Science and Technology Information,2014,33(1):41-48.
- [22] 王大锐,冯晓杰.渤海湾地区下古生界碳、氧同位素地球化学研究[J].地质学报,2002,76(3):400-408.  
WANG Darui,FENG Xiaojie.Research on carbon and oxygen geochemistry of Lower Paleozoic in North China [J].Acta Geologica Sinica,2002,76(3):400-408.
- [23] 王清斌,臧春艳,赖维成,等.渤中坳陷古近系中、深部碎屑岩储层碳酸盐胶结物分布特征及成因机制[J].石油与天然气地质,2009,30(4):438-443.  
WANG Qingbin,ZANG Chunyan,LAI Weicheng, et al.Distribution characteristics and origin of carbonate cements in the middle and deep clastic reservoirs of the Paleogene in the Bozhong Depression[J].Oil & Gas Geology,2009,30(4):438-443.
- [24] 郭宏莉,王大锐.塔里木油气区砂岩储集层碳酸盐胶结物的同位素组成与成因分析[J].石油勘探与开发,1999,26(3):31-32.  
GUO Hongli,WANG Darui.Stable isotopic composition and origin analysis of the carbonate cements within sandstone reservoirs of Tarim oil-gas bearing area [J].Petroleum Exploration and Development,1999,26(3):31-32.

编辑 邹澂滢