

文章编号: 1000-0550(2007) 06-0815-10

四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响¹

黄思静¹ Hainuo Qing² 胡作维¹ 邹明亮¹ 冯文立¹ 王春梅¹ 邵晓勇¹ 王庆东¹

(¹ 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 沉积地质研究院 成都 610059;

² Department of Geology University of Regina Regina SK Canada S4S 0A2)

摘要 四川盆地东北部三叠系飞仙关组存在广泛的硫酸盐还原作用,同时地层中也存在镉含量异常高的成岩流体。研究表明:热化学硫酸盐还原作用(TSR)和(或)细菌硫酸盐还原作用(BSR)造成的 SO_4^{2-} 离子的消耗对成岩孔隙流体中 SrSO_4 溶解度的改变是三叠系中高Sr成岩流体的形成机制之一,该机制使得孔隙流体从白云石化作用和碳酸盐矿物的新生变形作用中获得的Sr在流体中以高浓度的 Sr^{2+} 形式存在,并使之在流体中极度富集,这也是四川盆地东北部三叠系中大型和超大型天青石矿床的形成机制之一。 H_2S 和 CO_2 是硫酸盐还原作用的重要产物,不同温度条件下溶于水中的 H_2S 和 CO_2 与不溶于水的气体分子之间的平衡反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数和吉布斯自由能增量计算表明,当温度从25℃升高至220℃时,两个反应的平衡常数分别大致从10增至240和从20增至500,两个反应的平衡常数都始终大于1,说明 H_2S 和 CO_2 更趋向于以气体形式存在,同时温度越高,系统中以气体形式存在的 H_2S 和 CO_2 会越多,溶解于水中的 H_2S 和 CO_2 会越少,因而在深埋藏的高温条件下, H_2S 和 CO_2 对碳酸盐矿物的溶解能力可能相对很小。相对低温的成岩环境、高温流体的向上和侧向运移、构造抬升、富氧流体与含有 H_2S 流体的混合以及金属硫化物的沉淀是提高含 H_2S 和(或) CO_2 流体对碳酸盐矿物溶解能力的五个途径。因此,与较早成岩阶段相对浅埋藏环境的碳酸盐溶解作用有关的 H_2S 和 CO_2 流体可能与细菌硫酸盐还原作用(BSR)关系更为密切;断层或其它流体运移通道是高温含有 H_2S 和 CO_2 流体向上运移的基础条件,具有原生孔隙度和渗透率的礁、滩相高能沉积物也是流体发生侧向运移的先决条件;大幅度的构造抬升造成的地层温度降低是提高含 H_2S 和(或) CO_2 地层流体对碳酸盐矿物溶解能力的重要因素,地壳抬升至近地表造成的古喀斯特作用也可以为 H_2S 的氧化提供良好的地质环境。在有关的勘探中应注意:在断层等流体运移通道造成高温含 H_2S 和 CO_2 流体向上运移的条件下,与之有关的构造低点应该是主要的勘探目标;在燕山运动导致的地层抬升并导致深部热流体降温的条件下,与之有关的构造高点应该是主要的勘探目标,应分别对待。

关键词 四川盆地东北部 三叠系飞仙关组 富镉成岩流体 TSR与BSR H_2S 与 CO_2

第一作者简介 黄思静 男 1949年出生 教授 博士生导师 沉积地质学 E-mail: hsj@cdut.edu.cn

中图分类号 P618.130.2⁺1 TE122.2⁺21 **文献标识码** A

四川盆地东北部三叠系飞仙关组是近年来我国发现的重要天然气储集层和重点油气勘探地区^[1,2]。前人的研究^[3-8]已证实硫酸盐还原作用,尤其热化学硫酸盐还原作用在地层中的广泛存在,人们正在探讨硫酸盐还原作用,尤其是热化学硫酸盐还原作用与四川盆地东北部三叠系飞仙关组储层发育的关系。深埋藏条件下飞仙关组优质天然气储集层的形成机制是近年来人们讨论的热点之一,该领域集中了大量有关碳酸盐成岩作用的研究成果^[1,2,8-14]。人们已经认识到,滩相沉积环境和白云石化作用是四川盆地东北部三叠系飞仙关组优质储层形成的两个最为重要的

条件,因而除沉积相研究以外,有关的白云石化机制研究^[9-13]也为人们所高度关注;同时由于储层中碳酸盐矿物的溶解造成的储层孔隙增加也使得不少学者将注意力转向碳酸盐矿物的溶解介质和溶解机制^[8,14]。前人^[12,13]的研究表明,飞仙关组成岩流体是一种高镉流体,已有的碳酸盐矿物的新生变形作用、白云石化作用都不能圆满解释该极度高镉流体的形成机制,三叠系飞仙关组地层中存在的硫酸盐还原作用是否也与高镉成岩流体有关;作为硫酸盐还原作用、尤其热化学硫酸盐还原作用主要产物的 H_2S 和 CO_2 是否在深埋藏条件下对碳酸盐矿物具有溶解能

¹ 国家自然科学基金项目(批准号:40672072,40472068)资助

收稿日期:2007-02-16 收修修改稿日期:2007-03-26

力, 哪些物理化学机制和地质环境控制了含 H_2S 和 CO_2 流体对碳酸盐矿物的饱和度, 在热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 和细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 两种机制中, 谁提供的 H_2S 和 CO_2 在碳酸盐溶解中更为重要; 构造作用和断层在流体运移和流体对碳酸盐矿物的饱和状况中具有何种意义。这些问题的解决对于三叠系飞仙关组地层中优质储层分布方式的研究、进一步预测优质储层都具有非常重要的意义。

本文试图从地层中高铯成岩孔隙流体的形成机制、不同温度条件下溶于水中的 H_2S 和 CO_2 与不溶于水的气体分子之间的平衡反应 $H_2S(aq) \rightleftharpoons H_2S(g)$ 和 $CO_2(aq) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的平衡常数和吉布斯自由能增量计算, 探讨硫酸盐还原作用与三叠系飞仙关组中高铯成岩流体的关系和作为硫酸盐还原作用产物的 H_2S 和 CO_2 对碳酸盐矿物的溶解机制, 以及相应的地质环境。

本文涉及的研究区位于四川盆地东北部的四川

省宣汉县和重庆市开县境内的罗家寨构造, 其地理位置、样品和实验方法参阅黄思静^[12, 13]的有关研究。

1 硫酸盐还原作用与地层中高铯成岩孔隙流体的关系

四川盆地东北部三叠系飞仙关组成岩孔隙流体具有极高的铯含量^[12, 13], 主要依据是碳酸盐成岩组分具有极高的铯含量, 同时各种碳酸盐组分中, 沉积组分的铯含量显著低于成岩组分, 同时随着碳酸盐岩中成岩组分的增加, 其铯含量显著增加(图 1)。已报道的四川盆地东北部罗家寨构造飞仙关组微晶或泥晶灰岩的铯含量平均值为 994×10^{-6} ; 具粒屑结构的石灰岩(不同程度的含有亮晶胶结物等成岩组分)的铯含量平均值为 2175×10^{-6} , 而完全作为成岩组分的亮晶方解石单矿物的铯含量则高达 3400×10^{-6} ^[12, 13]。

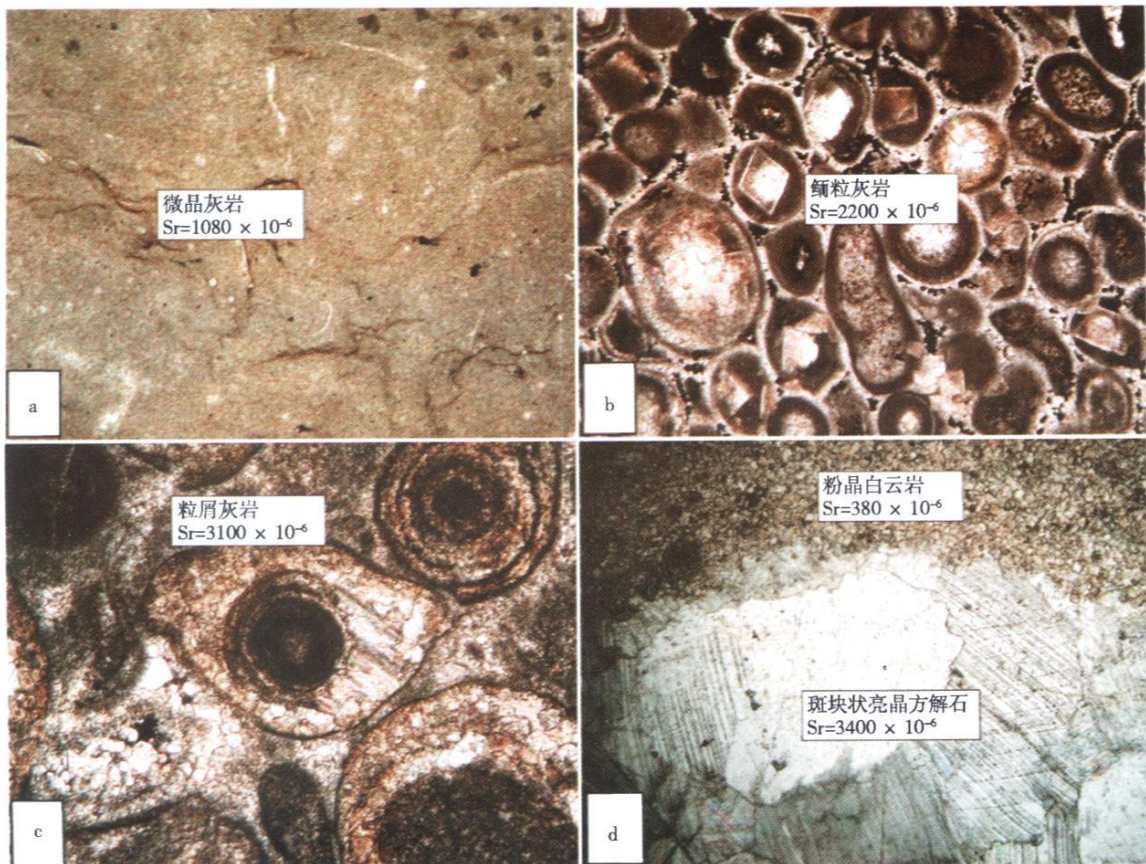


图 1 四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐岩的显微照片

Fig 1 Thin section photomicrographs for the Feixianguan carbonate rocks Triassic NE Sichuan Basin of China

a 微晶灰岩, 样品中方解石含量 95.3%, 白云石含量 4.5%, Sr 含量 1080×10^{-6} , 罗 2 井, 3201.6 m, 单偏光; b 含云粒屑灰岩, 样品中方解石含量 83.9%, 白云石含量 16.1%, Sr 含量 2200×10^{-6} , 罗 6 井, 3926.0 m, 单偏光; c 粒屑灰岩, 样品中方解石含量 96.2%, 白云石含量 3.8%, Sr 含量 3100×10^{-6} , 罗 2 井, 3290.0 m, 单偏光; d 粉晶白云岩中的亮晶斑块状方解石, 亮晶斑块状方解石的 Sr 含量 3400×10^{-6} , 罗 2 井, 3285.9 m, 正交偏光。所有照片对角线长均为 3.75 mm

从活跃的循环海水中沉淀的低镁方解石的锶含量大约是 500×10^{-6} ^[15], 飞仙关组斑块状亮晶方解石胶结物高达 3400×10^{-6} 的锶含量表明其沉淀于锶含量极高的孔隙流体, 这在我们过去研究的西藏中生代、上扬子古生代的海相碳酸盐^[16-17]中都难以见到, 造成成岩孔隙流体中如此之高的锶含量可能与如下三个因素有关:

1.1 海相碳酸盐矿物的新生变形作用

锶作为钙的取代离子加入方解石或文石晶格中, 由于锶的晶体化学习性, 它更容易加入到文石晶格中^[18], 因而文石中锶的含量可高达 $7000 \times 10^{-6} \sim 9000 \times 10^{-6}$ ^[19], 当沉积碳酸盐矿物向成岩碳酸盐矿物转变的时候, 这些锶将从晶体中排出, 并进入到孔隙流体中。如果成岩环境是近地表的开放环境, 这些锶将难以保存在地层中。

1.2 白云石化作用

同样由于锶的晶体化学习性, 它更容易取代碳酸盐矿物中的钙而难于取代镁, 因而锶在白云石中的分配系数理论上只有方解石的一半, 因而在方解石的白云石化过程中, 最多可以有一半的锶进入到孔隙流体中, 如果白云石化作用是在封闭系统中发生的, 这些锶将进入到地层流体中。

1.3 与天青石的沉淀—溶解有关的平衡反应

与天青石沉淀—溶解有关的平衡反应为:



该反应直接控制了天青石的溶解与沉淀。在我们前边所讨论的使碳酸盐孔隙流体锶含量增加的各种因素中, 碳酸盐矿物的新生变形作用和白云石化作用并不能完全解释四川盆地东北部飞仙关组中异常高的锶含量, 因为这两个因素在如西藏中生代、上扬子古生代等海相地层中都不同程度的存在^[16-17], 但这些地层中却没有如此高的锶含量, 其基本原因是: 当孔隙流体中 Sr^{2+} 含量高到某一数值 (流体中 Sr^{2+} 含量的最大值) 的时候, 天青石的沉淀发生, 流体中的 Sr^{2+} 不再增加, 但是如果系统中存在一个将 SO_4^{2-} 还原的反应, 反应 (1) 将向左边移动, 从而造成孔隙流体中异常高的锶含量。因而硫酸盐还原反应在提高四川盆地东北部飞仙关组成岩流体锶含量中具有最为重要的作用。

这种硫酸盐还原作用是热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 还是细菌硫酸盐还原作用 (BSR), 我们将在以后的有关质量平衡计算中获得更为具体的答案。从我们已有的岩石组构信息 (图 1) 来看, 一些相对早期

的方解石胶结物已经具有异常高的锶含量, 在图 1C 中, 粒屑灰岩锶含量的平均值已高达 3100×10^{-6} , 其中的方解石胶结物显然应大大高于该数值, 但组构显示这些方解石胶结物不可能都是在深埋藏条件下沉淀的, 因而在热化学硫酸盐还原反应之前地层中应存在广泛的细菌硫酸盐还原作用。

由于四川盆地东北部还分布着世界上少见的大型和超大型天青石矿床^[20-22], 因而我们这里还必须对其成因有所交代。天青石矿床的物质来源显然与三叠系中异常高的锶含量有关。按照反应 (1), 由于硫酸盐还原作用的存在, 深部条件下可以有富锶流体而难有天青石沉淀, 因而我们也不可能在深埋藏的三叠系中发现有价值的天青石矿床。有价值的天青石矿床应分布在近地表的三叠系中 (在华蓥山帚状构造带, 天青石矿床显然更多地分布在海相三叠系埋藏较浅的背斜核部), 甚至更多地分布在潜水面以上, 当极度富锶流体沿断层向上运移进入相对氧化环境时, 反应 (1) 向右边移动, 并造成天青石沉淀而形成有价值的天青石矿床。

2 作为硫酸盐还原作用产物的 H_2S 和 CO_2 对碳酸盐的溶解作用

2.1 溶于水中的 H_2S 和 CO_2 与不溶于水的气体分子之间的平衡反应

无论是热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 还是细菌硫酸盐还原作用 (BSR), H_2S 和 CO_2 都是该过程最为重要的产物^[23]; 人们对四川盆地东北部飞仙关组地层中的热化学硫酸盐还原作用进行了十分详尽和深入的研究^[3-8], 但其中有关热化学硫酸盐还原作用与优质白云岩储层形成机制的关系问题还需要进一步深入研究。这里涉及的主要问题是在深埋藏相对高温条件下 H_2S 和 (或) CO_2 对碳酸盐的溶解问题。由于作为气体的 H_2S 和 CO_2 都是中性分子, 可以认为它几乎没有化学反应能力, 在高温热液中 H_2S 和 CO_2 也主要以气体分子的形式存在而不以其水溶液形式存在, 这里所涉及到的如下两个平衡反应:



两个反应分别是溶于水中的 H_2S (即 $\text{H}_2\text{S} (\text{aq})$) 和不溶于水的气体分子 (即 $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$) 之间的平衡 (反应 (2)) 以及溶于水中的 CO_2 (即 $\text{CO}_2 (\text{aq})$) 和不溶于水的气体分子 (即 $\text{CO}_2 (\text{g})$) 之间的平衡 (反应 (3)), 两个反应都是可逆反应, 我们可以通过化学热力学计

算求得这两个反应在不同温度下的平衡常数 $K_{\text{H}_2\text{S}}$ 和 K_{CO_2} 。粗略的计算方法如下:

$$-\Delta G^{\text{or}} = RT \ln K$$

ΔG^{or} 为不同温度时反应 (2) 和 (3) 的吉布斯自由能增量; R 为气体常数; T 为热力学温度; K 为平衡常数。

不同温度下反应 (2) 和 (3) 的 ΔG^{or} 按如下方法近似计算:

$$\Delta G^{\text{or}} = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

ΔH^0 和 ΔS^0 分别为在标准状况下反应 (2) 和 (3) 的焓变和熵变。

在 25~220°C (按 15°C 的温度间隔) 的温度范围

内, 由上面方法计算的 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (反应 (2)) 和 $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ (反应 (3)) 在不同温度下的吉布斯自由能增量 ΔG 和平衡常数 K 如表 1 所示。

计算结果表明, 当温度从 25°C 升高至 220°C 时 (四川盆地东北部三叠系飞仙关组所经历的最大古温度为 223°C^[26]), 反应 (2) 的平衡常数大致从 10 增至 240, 反应 (3) 的平衡常数大致从 20 增至 500, 两个反应的平衡常数都始终大于 1, 说明 H_2S 和 CO_2 更趋向于以气体形式存在。同时温度越高, 系统中以气体形式存在的 H_2S 和 CO_2 会越多, 溶解于水中的 H_2S 和 CO_2 会越少 (图 2)。实际上, 在 20°C 左右的常温条件下, H_2S 和 CO_2 也只是稍溶于水, 1 体积的水能溶解

表 1 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (反应 (2)) 和 $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ (反应 (3)) 在不同温度下的吉布斯自由能增量 ΔG 和平衡常数 K^*

		Table 1 Increment of Gibbs free energy (ΔG) and equilibrium constants (K) for the reactions of $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$													
温度 /°C		25	40	55	70	85	100	115	130	145	160	175	190	205	220
反应 (2)	ΔG^{or}	-6.0	-7.3	-8.6	-9.8	-11.1	-12.4	-13.6	-14.9	-16.1	-17.4	-18.7	-19.9	-21.2	-22.5
	$\ln K$	2.4	2.8	3.1	3.4	3.7	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	5.2	5.3	5.5
	K	11.4	16.5	23.0	31.3	41.4	53.6	68.0	84.8	104.1	125.9	150.4	177.6	207.5	240.2
反应 (3)	ΔG^{or}	-7.4	-8.8	-10.2	-11.5	-12.9	-14.3	-15.7	-17.1	-18.5	-19.9	-21.3	-22.7	-24.1	-25.5
	$\ln K$	3.0	3.4	3.7	4.0	4.3	4.6	4.9	5.1	5.3	5.5	5.7	5.9	6.1	6.2
	K	19.5	28.9	41.3	57.1	77.0	101.2	130.3	164.7	204.6	250.4	302.3	360.7	425.5	496.9

* : 有关热力学数据, 据文献 [24-25]

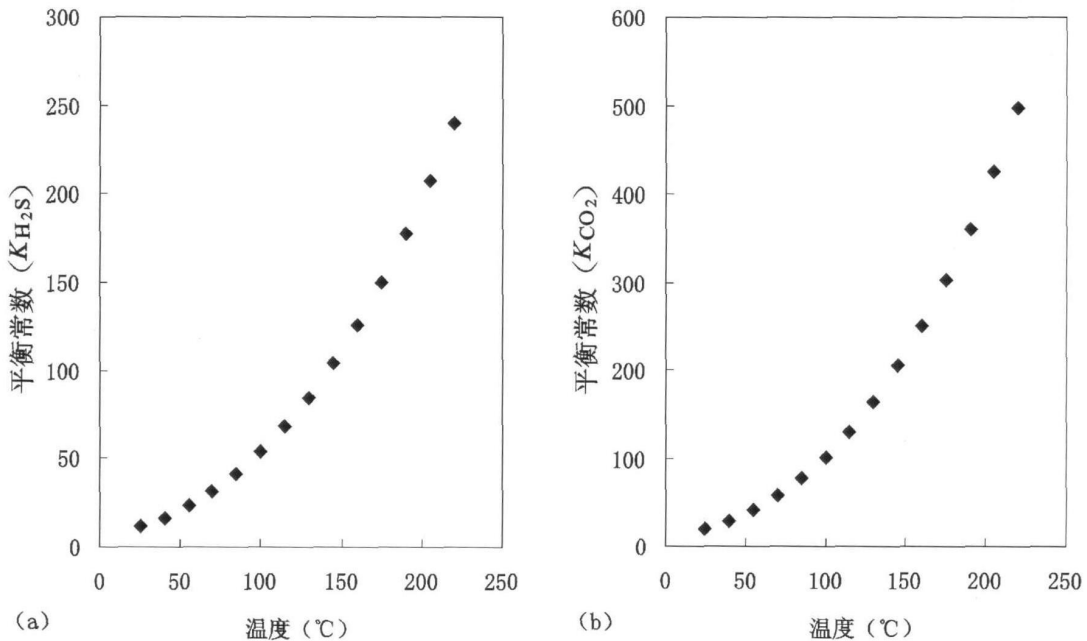


图 2 25~220°C 的温度条件下, 溶于水中的 H_2S 和不溶于水的气体分子之间反应的平衡常数与温度投点图 (a) 和溶于水中的 CO_2 和不溶于水的气体分子之间反应的平衡常数与温度投点图 (b)

Fig. 2. Equilibrium constants (K) for the reactions of $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (a) and $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ (b) as functions of temperature

2.5 体积 H_2S 和 0.9 体积的 CO_2 ^[27]。在 $130^\circ C$ 时 (可信的热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 反应的最低温度为 $127^\circ C$ ^[23]), 溶解于水中的 H_2S 和 CO_2 大致都只有其常温下的 $1/8$ 因而在发生热化学硫酸盐还原作用的高温深埋藏环境中, H_2S 和 CO_2 对碳酸盐矿物的溶解能力可能相对较小。

2.2 有利于提高 H_2S 和 CO_2 溶解能力的地质环境和地质过程

了解有利于提高 H_2S 和 CO_2 溶解能力的地质环境和地质过程可以帮助我们理解与之有关的次生孔隙发育机制。根据前边的有关化学热力学计算结果, 我们不难理解, 如下几种地质环境和地质过程有利于提高 H_2S 和 CO_2 溶解能力。

2.2.1 相对低温的环境

由于相对低温的环境中, H_2S 和 CO_2 在水中的溶解度更大, 因而与之有关的流体的 pH 值更低。如果是这样, 造成碳酸盐矿物溶解的 H_2S 和 CO_2 可能更多地来源于细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 而不是热化学硫酸盐还原作用 (TSR)。一些过去研究认为是大气水对碳酸盐矿物的溶解实际上可能与细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 有关。典型的实例是 Melim 等人^[15] 通过 ODP 计划对巴哈马地区新近纪碳酸盐成岩作用的研究。他们的研究成果表明: 在与海水有关的埋藏成岩环境中同样会产生成熟的石灰岩, 同时也会出现如

铸模孔, 文石的新生变形, 块状方解石亮晶和方解石微亮晶等一些过去被用来判断大气水成岩作用的组构。但氧同位素数据表明这些成岩蚀变只发生在海源孔隙水中。造成海源流体对碳酸盐矿物不饱和并使之发生溶解的过程主要是有机物通过细菌被硫酸盐氧化的结果, 这实际上就是细菌硫酸盐还原作用 (BSR)。

2.2.2 深埋藏环境中高温流体的运移

深埋藏条件下流体的运移是提高其对碳酸盐矿物溶解能力最为有效的途径之一, 实际上深埋藏条件下的热流体对碳酸盐矿物的溶解都发生在流体向上运移的通道 (断裂或其它通道) 附近, 如加拿大大不列颠哥伦比亚省 Slave Point 泥盆系储层的形成机制^[28]。我们可以这样设想, 当含有 H_2S 和 (或) CO_2 的热流体 (对相对深部地层而言, 更多的可能来源于热化学硫酸盐还原作用 (TSR)) 沿断层向上运移的时候, 由于温度的降低, 即 Δt 的存在 (图 3), 化学反应 (2) 和 (3) 向左移动, 流体对 H_2S 和 (或) CO_2 的溶解度增加, pH 值降低, 原来对方解石或白云石饱和或平衡的流体会变得不饱和, 此时可能会造成相对浅部地层的方解石或白云石在埋藏条件下溶解, 人们观察到的一些白云岩的深部溶解现象可能与之有关。同时也说明, 在作为热流体通道的断层附近, 可能分布有质量较好的碳酸盐储层。当然, 流体侧向运移的前提

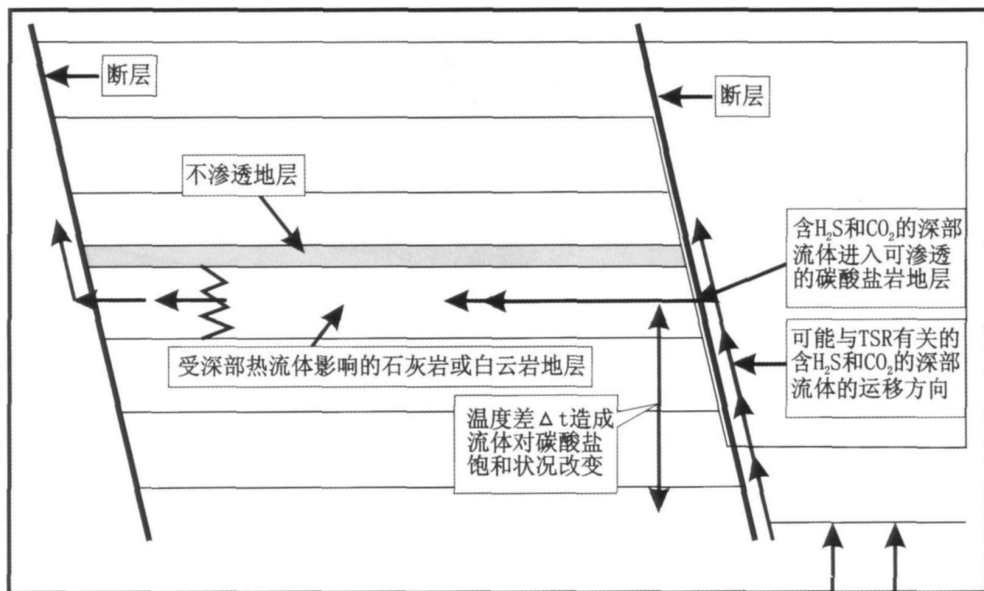


图 3 含有 H_2S 和 CO_2 的热流体向上运移和侧向运移并造成碳酸盐溶解和次生孔隙形成机制示意图

(该图参考了文献 [29] 的相关图片, 但本文赋予了不同的含意)

Fig 3 Creation of enhanced secondary porosity in the subsurface from the dissolution of

是, 必须存在原生孔隙发育、并具有一定渗透率的岩石, 因而滩相或礁相等高能环境中的粒屑灰岩(白云岩)或礁灰岩(白云岩)就成为成岩过程中次生溶蚀孔隙进一步发育的优势相。

如果构造作用提供的通道是流体运移并造成碳酸盐矿物溶解和储层形成的重要前提, 川东北飞仙关组可能是像北美那样是构造控制下碳酸盐储层的热液改造, 那么与断层有关的构造低点^[28]可能应该是我们的主要的勘探目标。

2.2.3 与构造抬升有关的降温过程

四川盆地东北部三叠系飞仙关组所经历的最大埋藏深度大致在 7 000 m 左右, 时间大致在中侏罗世晚期, 飞仙关组所经历的最大古地温大致在 200℃ 左右(图 4); 燕山运动导致的地层抬升幅度接近 3 000 m, 由此造成飞仙关组的温度降低值超过 60℃(图 4)^[30], 该降温过程显然也会影响含有 H₂S 和(或) CO₂ 的热流体对碳酸盐矿物的饱和状况, 与深埋藏过程中热流体向上运移的情况类似, 流体对碳酸盐矿物(方解石或白云石)的溶解能力将增加, 有关的机制

仍受多种因素控制(另文探讨), 但飞仙关组中一些与溶解作用有关的次生孔隙可能是在该时间段中形成的。如果是这样, 该构造层的面貌在次生孔隙形成中将具有较为重要的意义, 与燕山运动有关的古隆起可能对碳酸盐岩的溶解作用和次生孔隙的形成具有一定的控制作用, 与该构造层的面貌有关的构造高点应该是我们的主要的勘探目标。

2.2.4 富氧流体的介入

富氧流体的介入可能存在两种不同的机制, 一是浅部富氧流体因对流向下降移与深部流体发生作用, 二是深部流体向上运移并与浅部富氧流体发生作用, 当然也可以是两种机制同时存在。造成的结果是 H₂S 氧化成硫酸等含氧酸并使其溶解能力大大增加。有关的实例是 Hill^[31]对美国新墨西哥州东南部二叠系储层形成机制的讨论。溶解作用发生在礁灰岩中, 该文作者认为硫酸来自 H₂S 与含氧的地下大气水的反应, 而 H₂S 则来自蒸发盐与烃类的反应。因此, H₂S 一旦进入近地表的低温富氧环境, 其对碳酸盐矿物的溶解能力会迅速增加。

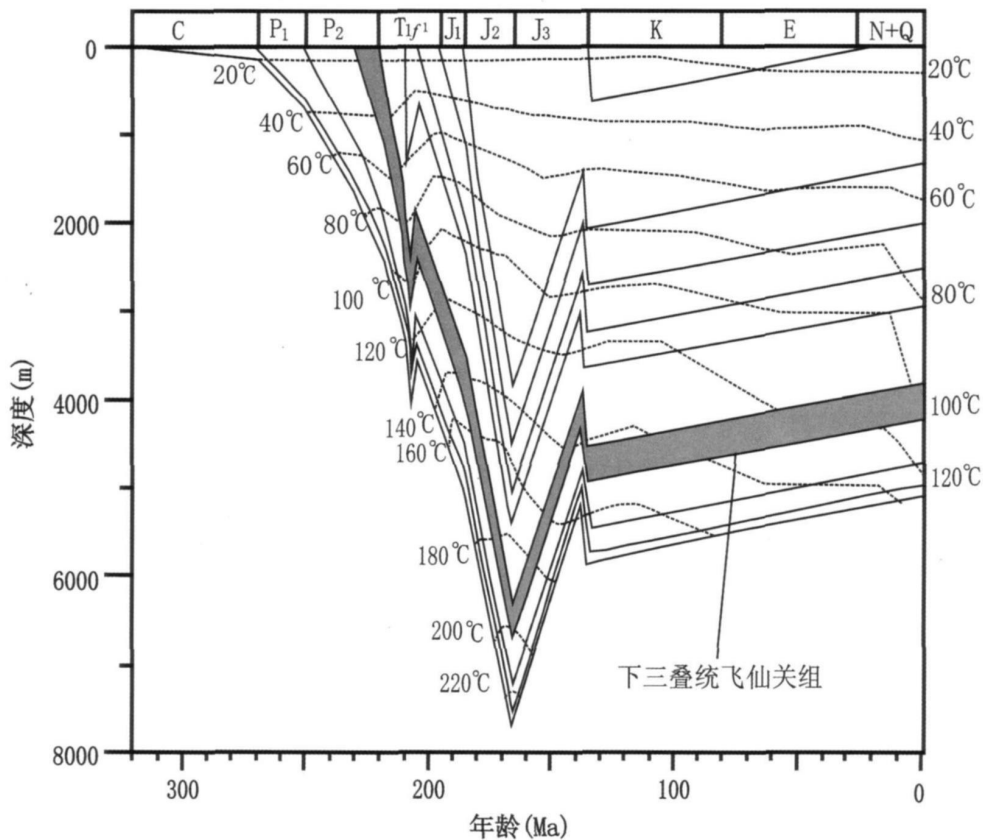


图 4 四川盆地东北部坡 2 井埋藏史和古地温图(据文献[30])

Fig 4 Diagram showing a typical burial and palaeo-temperature history constructed from Well Po 2 in the NE Sichuan Basin (from Cai et al., 2004)

因此,要进一步研究四川盆地东北部三叠系飞仙关组地层中硫酸盐还原作用与碳酸盐成岩作用的关系,必须对如下机制进行更为深入的研究:如硫酸盐还原作用与富铍成岩流体间的定量关系,造成流体温度降低的机制是什么?温度差值(Δt)有多大?碳酸盐的饱和度的变化有多大?构造作用和断层在流体运移中具有何种意义?在热化学硫酸盐还原作用(TSR)和细菌硫酸盐还原作用(BSR)两种机制中,谁提供的 H_2S 和 CO_2 在碳酸盐矿物的溶解中更为重要?这些对于四川盆地东北部三叠系飞仙关组中优质储层的形成和分布方式的研究、进一步预测优质储层都具有非常重要的意义。

2.2.5 金属硫化物的沉淀

要使含有 H_2S 的流体的 pH 的降低并对碳酸盐的溶解能力增加的另一个可能的途径是金属硫化物的沉淀^[23]。贱金属和过渡金属硫化物也是硫酸盐还原过程的常见产物,如黄铁矿(或铁的其它硫化物),方铅矿和闪锌矿,由于金属硫化物水溶液的溶解度极低(如黄铁矿在 $50^\circ C$ 时的溶解度常数只有 $10^{-21.46}$,比方解石在同样温度条件下低 11 个数量级^[32]),因此, Machel^[23] 曾经说过,二价金属离子(Me^{2+})与(S^{2-})接触的时候,数秒到数分钟内就可形成金属硫化物, H_2S 则马上因金属硫化物的沉淀而减少,提供贱金属的速度有多快, H_2S 减少的速度就有多快,提供贱金属的时间有多长, H_2S 减少的时间就有多长;另外,由于铁是在近地表和浅埋藏成岩环境下最丰富和最容易被还原的,因而铁的硫化物在 BSR 的环境中更为常见^[23]。然而值得注意的是,四川盆地东北部三叠系没有像其它发育有热化学硫酸盐还原作用的地方(如华南寒武系)^[33]那样出现方铅矿和闪锌矿等层控贱金属矿床(反而出现了天青石矿床),这说明四川盆地东北部三叠系的成岩流体与铝硅酸盐地层关系甚少,深循环热流体没有或很少穿越铝硅酸盐地层,同时也说明四川盆地东北部三叠系是一个较为封闭的成岩系统,这与黄思静等研究中与深部流体有关的碳酸盐矿物具有非常低的锰含量是一致的^[12],缺乏贱金属矿床的结果是地层中 H_2S 含量更高,但 H^+ 浓度的升高和 pH 的降低可能有限,因为 S^{2-} 没有因大量金属硫化物的沉淀而消耗。

3 硫酸盐还原作用和白云石化作用之间的可能关系

尽管大量的研究已证实了川东北飞仙关组存在

广泛的硫酸盐还原作用^[3-8],飞仙组上部的相邻地层中广泛存在的硫酸盐和飞仙关组白云岩在铍同位素组成上也具有一定的相似性^[12],但人们关注更多的是与硫酸盐还原作用有关的 H_2S 等流体对碳酸盐矿物的溶解等问题,硫酸盐还原作用和白云石化作用(和白云石沉淀)之间有无联系,人们并没有对此给予足够的关注。硫酸盐在白云石化过程中所扮演的角色存在很大的争论^[34]。新近的研究^[35]表明,细菌硫酸盐还原作用(SO_4^{2-} 的移走)有助于白云石的沉淀;黄思静等的实验研究^[36]也表明,硫酸盐的存在和溶解(SO_4^{2-} 的引入)会导致白云岩溶解速度的增加,在相对低温的条件下更是如此。另外,在川东北飞仙关组的鲕粒白云岩在具有较高孔隙度的同时也具有较高的 H_2S 含量,而鲕粒灰岩在具有较低孔隙度的同时也具有较低的 H_2S 含量^[37],这说明硫酸盐还原作用与白云岩作用之间可能存在某种联系。

因此,我们可以这样认为:流体中 SO_4^{2-} 的存在可能会提高流体对白云石的饱和度并造成更多的白云石的溶解;而流体中 SO_4^{2-} 的消耗(如硫酸盐还原作用造成的 SO_4^{2-} 的消耗)可能不但不会造成白云石的溶解,反而会造成白云石的沉淀,加速白云石化作用的发生。因而飞仙关组广泛的白云石化作用是否与硫酸盐还原作用有关,这种硫酸盐还原作用是 TSR 还是 BSR,或者二者均有,都还有待人们进行更为深入的研究。

4 结论

(1) 在四川盆地东北部三叠系飞仙关组中,热化学硫酸盐还原作用和(或)细菌硫酸盐还原作用造成的 SO_4^{2-} 离子的消耗对成岩孔隙流体中 $SrSO_4$ 溶解度的改变是三叠系中高 Sr 成岩流体的形成机制之一,该机制使得孔隙流体从白云石化作用和碳酸盐矿物的新生变形作用中获得的 Sr 在流体中以高浓度的 Sr^{2+} 形式存在,使之在流体中极度富集,这也是四川盆地东北部三叠系地层中大型和超大型天青石矿床的形成机制之一;

(2) 不同温度条件下溶于水中的 H_2S 和 CO_2 与不溶于水的气体分子之间的平衡反应 $H_2S(aq) \rightleftharpoons H_2S(g)$ 和 $CO_2(aq) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的平衡常数和吉布斯自由能增量计算表明:当温度从 $25^\circ C$ 升高至 $220^\circ C$ 时,反应: $H_2S(aq) \rightleftharpoons H_2S(g)$ 的平衡常数大致从 10 增至 240,反应 $CO_2(aq) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的平衡常数大致从 20 增至 500 两个反应的平衡常数都始终大于 1 说

明 H_2S 和 CO_2 更趋向于以气体形式存在, 同时温度越高, 系统中以气体形式存在的 H_2S 和 CO_2 会越多, 溶解于水中的 H_2S 和 CO_2 会越少, 因而在深埋藏的高温条件下, H_2S 和 CO_2 对碳酸盐矿物的溶解能力相对较小;

(3) 相对低温的成岩环境, 深部地层中高温流体的向上和侧向运移、构造抬升、富氧流体与含有 H_2S 流体的混合以及金属硫化物的沉淀是提高 H_2S 和 (或) CO_2 流体对碳酸盐矿物溶解能力的五个途径, 因此, 与较早成岩阶段相对浅埋藏环境的碳酸盐溶解作用有关的 H_2S 和 CO_2 流体可能与细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 关系更为密切; 断层或其它流体运移通道是高温含有 H_2S 和 CO_2 流体向上运移的基础条件, 具有原生孔隙度和渗透率的礁、滩相高能沉积物也是流体发生侧向运移的先决条件, 大幅度的构造抬升造成的地层温度降低是提高含 H_2S 和 (或) CO_2 地层流体对碳酸盐矿物溶解能力的重要因素, 地壳抬升至近地表造成的古喀斯特作用可以为 H_2S 的氧化提供良好的地质环境;

(4) 在断层等流体运移通道造成高温含有 H_2S 和 CO_2 流体向上运移的条件下, 与之有关的构造低点应该是我们的主要的勘探目标, 在燕山运动导致的地层抬升并导致深部热流体降温的条件下, 与之有关的构造高点应该是我们的主要的勘探目标, 我们应在勘探过程中区别对待;

(5) 如下一些定量研究对四川盆地东北部三叠系飞仙关组地层中优质储层的形成和分布方式的研究具有重要的意义: 1) 硫酸盐还原作用与富铍成岩流体间的定量关系, 2) 流体运移过程中温度差值与碳酸盐矿物的饱和度之间的定量关系, 以及与断层等流体运移通道间的关系, 3) 燕山运动造成的地壳抬升差异性及其与流体运移和其它成岩过程的配套关系, 4) 在热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 和细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 两种机制所提供的 H_2S 和 CO_2 在碳酸盐矿物的溶解中的定量关系。

参考文献 (References)

- 冉隆辉, 陈更生, 张健, 等. 四川盆地东北部飞仙关鲕滩储层分布研究与勘探潜力分析. 中国石油勘探, 2002, 7(1): 46-55 [Ran Longhui, Chen Gengsheng, Zhang Jian, *et al*. The study of Feixianguan oolitic beach reservoir distribution and analysis of exploration potential in the northeast of Sichuan basin. China Petroleum Exploration, 2002, 7(1): 46-55]
- 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 川东北三叠系飞仙关组深层鲕滩气藏勘探目标. 天然气工业, 2004, 24(12): 5-9 [Wang Yigang, Wen Yingchu, Hong Haitao, *et al*. Exploration target of the deep oolitic beach gas reservoir of the Triassic system Feixianguan Formation in northeast part of Sichuan basin. Natural Gas Industry, 2004, 24(12): 5-9]
- Cai Chunfang, Worden R H, Bottrell S H, *et al*. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. Chemical Geology, 2003, 202: 39-57
- 蔡春芳, 李宏涛. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述. 地球科学进展, 2005, 20(10): 1100-1105 [Cai Chunfang, Li Hongtao. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: a review. Advances in Earth Science, 2005, 20(10): 1100-1105]
- 朱光有, 戴金星, 张水昌, 等. 含硫化氢天然气的形成机制及其分布规律研究. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 166-170 [Zhu Guangyou, Dai Jinxing, Zhang Shuichang, *et al*. Generation mechanism and distribution characteristics of hydrogen sulfide bearing gas in China. Natural Gas Geoscience, 2004, 15(2): 166-170]
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. TSR 对烃类气体组分和碳同位素的蚀变作用. 石油学报, 2005, 26(5): 54-58 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al*. Alteration of the thermochemical sulfate reduction to hydrocarbons. Acta Petroleologica Sinica, 2005, 26(5): 54-58]
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H_2S 天然气 TSR 成因的同位素证据. 中国科学 (D 辑), 2005, 35(11): 1037-1046 [Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, *et al*. Isotopic evidence for TSR origin of high H_2S -bearing natural gas in Feixianguan Formation, NE Sichuan basin. Science in China (Series D), 2005, 35(11): 1037-1046]
- 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. 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. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(8): 2182-2194]
- 王一刚, 刘划一, 文应初, 等. 川东飞仙关组鲕滩储层分布规律勘探方法与远景预测. 天然气工业, 2002, 22(增刊): 14-19 [Wang Yigang, Liu Huayi, Wen Yingchu, *et al*. Distribution law, exploration method and prospectiveness prediction of the oolitic beach reservoirs in Feixianguan Formation in northeast Sichuan basin. Natural Gas Industry, 2002, 22(Suppl): 14-19]
- 苏立萍, 罗平, 胡社荣, 等. 川东北罗家寨气田下三叠统飞仙关组鲕粒滩成岩作用. 古地理学报, 2004, 6(2): 182-190 [Su Liping, Luo Ping, Hu Sherong, *et al*. Diagenesis of oolitic bank of the Feixianguan Formation of Lower Triassic in LuoJiazhai Gas Field, Northeastern Sichuan Province. Journal of Palaeogeography, 2004, 6(2): 182-190]
- 魏国齐, 杨威, 张林, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层白云石化成因模式. 天然气地球科学, 2005, 16(2): 162-166 [Wei Guoqi, Yang Wei, Zhang Lin, *et al*. Dolomitization genetic model of Feixianguan Group reservoir in northeast Sichuan basin. Natural Gas Geoscience,

- 2005, 16(2): 162-166]
- 12 黄思静, Hainuo Qing 裴昌蓉, 等. 川东三叠系飞仙关组白云岩镱含量、锶同位素组成与白云岩化流体. 岩石学报, 2006, 22(8): 2123-2132 [Huang Sijing Hainuo Qing Pei Changrong *et al.* Strontium concentration isotope composition and dolomitization fluids in the Feixianguan Formation of Triassic Eastern Sichuan of China. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(8): 2123-2132]
 - 13 黄思静, Hainuo Qing 胡作维, 等. 川东三叠系飞仙关组碳酸盐岩的阴极发光特征与成岩作用. 地球科学—中国地质大学学报, 2007(印刷中) [Huang Sijing Hainuo Qing Hu Zuwei *et al.* Cathodoluminescence and diagenesis of the carbonate rocks in Feixianguan Formation of Triassic Eastern Sichuan Basin of China. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2007 (in press)]
 - 14 朱光有, 张水昌, 梁英波. 四川盆地深部海相优质储集层的及其分布预测. 石油勘探与开发, 2006, 33(2): 161-166 [Zhu Guangyou Zhang Shuidang Liang Yingbo. Formation mechanism and distribution prediction of high-quality marine reservoir in deeper Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 2006, 33(2): 161-166]
 - 15 Melin L A, Westphal H, Swart P K, *et al.* Questioning carbonate diagenetic paradigms: evidence from the Neogene of the Bahamas. *Marine Geology*, 2002, 185: 7-53
 - 16 黄思静, 石和, 沈立成, 等. 西藏晚白垩世锶同位素曲线的全球对比及海相地层的定年. 中国科学(D辑), 2004, 34(4): 335-344 [Huang Sijing Shi He Shen Licheng *et al.* Global correlation for strontium isotope curve in the Late Cretaceous of Tibet and dating marine sediments. *Science in China (Series D)*, 2004, 48(2): 199-209]
 - 17 黄思静, 石和, 毛晓冬, 等. 早古生代海相碳酸盐的成岩蚀变性及其对海水信息的保存性. 成都理工大学学报(自然科学版), 2003, 30(1): 9-18 [Huang Sijing Shi He Mao Xiaodong *et al.* Diagenetic alteration of Earlier Palaeozoic marine carbonate and preservation for the information of sea water. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2003, 30(1): 9-18]
 - 18 黄思静. 海相碳酸盐矿物的阴极发光性与其成岩蚀变的关系. 岩相古地理, 1990, 10(4): 9-15 [Huang Sijing. Cathodoluminescence and diagenetic alteration of marine carbonate minerals. *Sedimentary Facies and Palaeogeography*, 1990, 10(4): 9-15]
 - 19 Millin J D. *Marine Carbonates*. New York: Springer-Verlag, 1974: 375
 - 20 秦震. 重庆地区天青石型锶矿床成矿特征. 成都理工学院学报, 1998, 25(2): 224-232 [Qin Zhen. Metallogenic characteristics of the celestite-type Sr Deposit in Chongqing area. *Journal of Chengdu University of Technology*, 1998, 25(2): 224-232]
 - 21 薛天星. 中国(天青石)锶矿床概述. 化工矿产地质, 1999, 21(3): 141-148 [Xue Tianxing. Celestite (Sr) deposits in China. *Geology of Chemical Minerals*, 1999, 21(3): 141-148]
 - 22 王吉平, 胡墨田, 周建民, 等. 论华蓥山地区天青石矿的两种成因. 地质学报, 2000, 74(4): 325-332 [Wang Jiping Hu Motian Zhou Jianmin *et al.* Two origins of celestite ores in Huaying mountains area. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(4): 325-332]
 - 23 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sedimentary Geology*, 2001, 140: 143-175
 - 24 殷辉安. 岩石学相平衡. 北京: 地质出版社, 1988: 264-275 [Yin Hui'an. *Phase Equilibrium in Petrology*. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 264-275]
 - 25 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京: 科学出版社, 1985: 87, 102, 274, 307 [Lin Chuanxian, Bai Zhenghua, Zhang Zhenru. *Thermodynamic Data Manual of Minerals and Related Compound*. Beijing: Science Press, 1985: 87, 102, 274, 307]
 - 26 谢增业, 田世澄, 李剑, 等. 川东北飞仙关组鲕滩气藏成藏作用研究. 地学前缘, 2005, 12(1): 68 [Xie Zengye Tian Shicheng Li Jian *et al.* Accumulation action of gas reservoir for oolitic beach in Feixianguan Formation, NE Sichuan basin. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 68]
 - 27 大连工学院无机化学教研室. 无机化学. 北京: 人民教育出版社, 1979: 325 [Inorganic Chemistry Research Team. *Inorganic Chemistry*. Beijing: People's Education Press, 1979: 325]
 - 28 Davies G R, Smith J L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: An overview. *AAPG Bulletin*, 2006, 90: 1641-1690
 - 29 Giles M R, de-Boer R B. Secondary porosity: creation of enhanced porosities in the subsurface from the dissolution of carbonate cements as a result of cooling formation waters. *Marine and Petroleum Geology*, 1989, 6: 261-269
 - 30 Cai Chunfang, Xie Zengye, Worden R H, *et al.* Methane-dominated thermochemical sulfate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H₂S concentrations. *Marine and Petroleum Geology*, 2004, 21: 1265-1279
 - 31 Hill C A. Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad cavern and its relationship to hydrocarbons. Delaware Basin, New Mexico and Texas. *AAPG Bulletin*, 1990, 74: 1685-1694
 - 32 Kharaka Y K, Gunter W D, Aggarwal P K, *et al.* SOLMINEQ 88: a computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. United States Geological Survey Water Investigation Report, 1988, 88-4227, 420
 - 33 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床. 中国科学(D辑), 2000, 20(5): 456-464 [Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Thermochemical sulfate reduction and Huayuan Pb and Zn deposits. *Science in China (D)*, 2000, 20(5): 456-464]
 - 34 Machel H G. Concepts and models of dolomitization: A critical reappraisal. In: Braitwaite C J R, Rizzi G, Darke G. *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs*. London: Geological Society Special Publication, 2004: 7-63
 - 35 Wright D T, Wacey D. Sedimentary dolomite: A reality check. In: Braitwaite C J R, Rizzi G, Darke G. *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs*. London: Geological Society Special Publication, 2004: 65-74
 - 36 黄思静, 肖林萍, 杨俊杰, 等. 石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究. 沉积学报, 1996, 14(1): 103-109 [Huang Sijing Xiao Linping *et al.* Experimental simulation of gypsum influence on白云岩溶解. *Sedimentary Geology*, 1996, 14(1): 103-109]

ping Yang Junjie, *et al*. Effects of gypsum (or anhydrite) on dissolution of dolomite under different temperatures and pressures of epigenesis and burial diagenesis. *Acta Sedimentologica Sinica* 1996, 14 (1): 103-109]

37 王一刚, 文应初, 洪海涛, 等. 四川盆地三叠系飞仙关组气藏储层

成岩作用研究拾零. *沉积学报*, 2007, 25(6): 831-839 [Wang Yigang, Wen Yingchu, Hong Haitao, *et al*. Diagenesis of Triassic Feixianguan Formation in Sichuan Basin, Southern China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(6): 831-839]

Influence of Sulfate Reduction on Diagenesis of Feixianguan Carbonate in Triassic NE Sichuan Basin of China

HUANG Si-jing¹ Hainuo QING² HU Zuo-wei¹ ZOU Ming-liang¹
FENG Wen-li¹ WANG Chun-mei¹ GAO Xiao-yong¹ WANG Qing-dong¹

(1. State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploitation, Institute of Sedimentary Geology

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059; 2. Department of Geology, University of Regina, Regina SK S4S 0A2, Canada)

Abstract Sulfate reduction has been recognized recently as a process of geologic significance, and is common and widespread in the Feixianguan of Triassic, NE Sichuan Basin of China. The widespread distribution of calcite cements with extremely high strontium concentrations (more than $3\,000 \times 10^{-6}$) indicate that the diagenesis of Feixianguan carbonate have been strongly influenced by an unconventional strontium-rich pore fluids. The interstitial fluid with strontium concentration much higher than normally encountered is resulted by bacterial and (or) thermochemical sulfate reduction which removed the SO_4^{2-} from the system and therefore changed the solubility of celestite (SrSO_4). The strontium in diagenetic pore fluids is original from the recrystallization of metastable aragonite and high-Mg calcite to diagenetic low-magnesium calcite and dolomite. This mechanism must be related to the large and super-large scale celestite deposits of Triassic, NE Sichuan Basin of China. Both H_2S and CO_2 are the common products of bacterial and thermochemical sulfate reduction. The increment of Gibbs free energy (ΔG) and equilibrium constants (K) for the reactions of $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ were calculated here. The results indicate that in the temperature interval of 25°C to 220°C , the equilibrium constants (K) for the two reactions increase from about 10 to 240 and from about 20 to 500, respectively, and always more than 1. Both H_2S and CO_2 are more preferable to gas than aqueous solution, and the solubility of H_2S and CO_2 drop down with the increase of temperature, so the lower ability of dissolution for carbonate of H_2S and CO_2 in the deeper burial environment should be expected. The lower temperature diagenetic setting, hydrothermal migration upward, the mixing of oxygenated groundwater and aqueous solution of H_2S to form sulfuric acid and metal sulfide precipitation are the four ways to enhance the ability of dissolution of CO_2 and (or) H_2S for carbonate. The carbonate dissolution by H_2S and CO_2 during earlier diagenesis is closer relation to bacterial sulfate reduction rather than thermochemical sulfate reduction. The presence of faults is an important condition for the path of H_2S and CO_2 fluid-flow upward. The facies such as bank-margin lime grainstones or reef limestones with more primary porosity and permeability are the preferential sites for lateral fluid flow and carbonate leaching. The uplift of the crust and karstification can provide a geologic setting for the oxidation of H_2S in order to enhance the leaching ability. We hope that the research conclusion here is helpful for the prediction of good quality reservoir in the Feixianguan carbonate of Triassic, NE Sichuan Basin of China.

Key words NE Sichuan basin, Feixianguan Formation of Triassic, strontium-rich diagenetic fluids, TSR and BSR, H_2S and CO_2