



论文

四川盆地东北部三叠纪飞仙关组天然气中
CO₂ 的成因黄思静^{①②*}, 黄可可^{①②}, 佟宏鹏^{①②}, 刘丽红^{①②}, 孙伟^{①②}, 钟倩倩^{①②}

① 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 成都 610059;

② 成都理工大学沉积地质研究院, 成都 610059

* E-mail: hsj@cdut.edu.cn

收稿日期: 2009-05-07; 接受日期: 2009-12-14

国家自然科学基金(批准号: 40839908, 40672072)资助

摘要 四川盆地东北部三叠系飞仙关组天然气具有较高的 H₂S 和 CO₂ 含量, 这是川东北发育热化学硫酸盐还原作用(TSR)的重要依据之一. 然而天然气中的 CO₂ 显著少于 TSR 所应有的数量, 与 H₂S 相比, CO₂ 显著亏损; 同时天然气中 CO₂ 在碳同位素组成上并不具有与 TSR 有关的有机碳的特征, 这是一个长期困惑人们的地质现象. 根据川东北飞仙关组天然气中 CO₂ 的含量及同位素组成, 定量计算了 TSR 来源的有机碳和海相碳酸盐来源的无机碳对天然气中 CO₂ 的贡献值, 以及这两种来源碳对深埋藏过程从高温流体中沉淀的方解石中碳的贡献值, 表明与 TSR 有关的有机碳源对天然气 CO₂ 的贡献值只有约 2%, 而有机碳源对从高温热流体中沉淀的自生方解石的贡献值高达 43%, 说明川东北飞仙关组与 TSR 有关的有机来源的 CO₂ 主要进入了自生方解石中, 目前天然气中的 CO₂ 主要来源于海相碳酸盐的溶解. 与之有关的解释是, 在 TSR 发生的相对高温和高 P_{CO2} 分压的环境中, 方解石以沉淀为主, 而在 TSR 发生后的盆地快速抬升过程中, 由于温度大幅度降低, 流体对碳酸盐欠饱和而导致溶解作用发生和次生孔隙形成, 这是倒退溶解模式的结果. 因此, 燕山期的构造抬升是川东北飞仙关组碳酸盐在埋藏过程中发生溶解的重要地质基础之一, 抬升幅度较大或相应的燕山构造层高点值得我们在寻找优质碳酸盐储层时关注.

关键词川东北
飞仙关组
CO₂ 来源
TSR
构造抬升
碳酸盐沉淀与溶解

四川盆地东北部三叠系飞仙关组碳酸盐具有非常复杂的成岩历史, 前人做了大量卓有成效的研究, 其中最为重要的一点是人们认识到飞仙关组普遍发育的热化学硫酸盐还原作用(TSR, 全文相同)及其对碳酸盐成岩作用的影响^[1~8]. 已有的研究表明, 飞仙

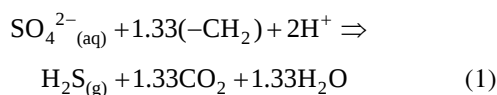
关组碳酸盐岩中相当数量的储集空间是深埋藏过程中由溶解作用形成的次生孔隙, 溶解介质在很大程度上与 TSR 产生的 H₂S 和(或)CO₂ 有关, 但这两种介质对碳酸盐溶解的具体机制并不清楚. 西加拿大沉积盆地不列颠哥伦比亚中泥盆统白云岩储层的研究

为我们提供了埋藏条件下碳酸盐埋藏溶解的实例, 溶解介质沿断裂向上运移, 造成碳酸盐的溶解和次生孔隙的形成^[9,10], 针对某些构造层低点的勘探获得了良好的效果. 然而, 到现在为止, 人们并没有在川东北飞仙关组找到沉淀温度高于围岩的代表热流体运移的热液矿物, 川东北飞仙关组也不存在 SEDEX(以页岩作为主岩的沉积喷流型)和 MVT(以热液白云岩作为主岩的 Mississippi 河谷型)铅锌矿床或其他类似的热液层控贱金属矿床, 因而我们很难把西加拿大沉积盆地的碳酸盐溶解模式应用到川东北飞仙关组储层的形成机制中, 埋藏成岩过程中川东北飞仙关组碳酸盐的溶解机制仍然是困惑石油地质学家和沉积学家的难题之一.

近年来, 随着研究的深入, 人们已掌握了川东北飞仙关组大量的储层矿物学、岩石学、地球化学以及天然气地球化学的信息. 已有研究者注意到, 虽然川东北飞仙关组天然气具有较高的 H₂S 和 CO₂ 含量, 但 CO₂ 含量显著少于 TSR 所应有的数量, 与 H₂S 相比, CO₂ 显著亏损^[5]; 同时天然气中 CO₂ 在碳同位素组成上并不具有与 TSR 有关的有机碳的特征^[11], 这实际上是一个长期困惑人们的地质现象. 在本文中, 我们试图根据川东北飞仙关组天然气含量及同位素分析结果, 定量计算 TSR 来源的有机碳和海相碳酸盐溶解来源的无机碳对天然气中 CO₂ 的贡献值, 以及这两种来源碳对深埋藏过程中从高温流体中沉淀的方解石中碳的贡献值, 以研究 TSR 产生的 CO₂ 与碳酸盐溶解和沉淀的关系, 以及控制川东北飞仙关组碳酸盐溶解与沉淀的地质过程, 尤其是深埋藏过程中碳酸盐溶解与沉淀的机制以及燕山运动的构造抬升对碳酸盐溶解或沉淀的影响, 为寻找与次生孔隙发育有关的优质碳酸盐储层提供基础信息.

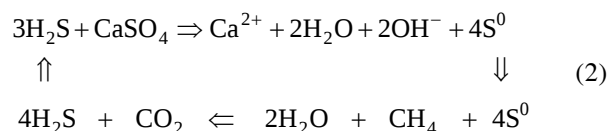
1 TSR应该产生多少CO₂——TSR产物中CO₂和H₂S的相对含量

TSR 是水溶 SO₄²⁻离子与烃类发生的反应, 可由如下通式^[12]表达:



从热力学的角度来说, 甲烷是最稳定的烃类, 以

甲烷作为反应物的 TSR 反应具有较高的吉布斯自由能增量^[13], 但当 TSR 被诱发后, 由于甲烷浓度远高于其他烃类, 水溶甲烷与硫酸根离子之间的反应可以加速进行^[12]. 据 Cai 等^[8]对方解石中固体沥青包裹体及天然气有机组分的碳同位素研究, 四川盆地东北部三叠系飞仙关组的 TSR 主要是以甲烷为主的烷烃气体与石膏之间的反应. 对于以甲烷为消耗物的 TSR 反应, 可表示为如下循环过程^[14]:



通过反应式(1)和(2)可以看出, TSR 在消耗烃类并将硫酸盐还原成 H₂S 的同时, 也会同步生成 CO₂ 气体, 并且反应生成的 CO₂ 与 H₂S 气体的摩尔比值为 1.33(反应(1))或 1(反应(2)). 表明在该过程中, 如果体系相对封闭, 没有气体的散失, 同时也没有其他反应的 H₂S 和 CO₂ 的消耗, 那么 CO₂ 和 H₂S 在摩尔比值上应该是接近 1 的. 如果存在金属硫化物(如黄铁矿、方铅矿或闪锌矿)的沉淀和 H₂S 的消耗, 这个比值应该更大, 也就是说, 与 TSR 有关产物的气体中 CO₂ 摩尔数应大于或至少等于 H₂S.

2 川东北天然气中CO₂和H₂S的相对含量

王一刚等^[5]在研究四川盆地三叠系飞仙关组储层成岩作用时曾明确提出川东北渡口河气藏飞仙关组天然气组成中 CO₂ 相对于 H₂S 存在明显的质量亏损. 我们搜集了近年来发表的与川东北天然气组成有关的其他文献中的数据(表 1), 结果也证实了这一点: 对于大多数存在 H₂S 的钻井来说, H₂S 体积分数变化在 6%~17%之间, CO₂ 则变化在 2%~10%之间. 由于同温同压下, 混和气体中各气体体积之比等于其物质的量之比, 为了与 TSR 反应式以摩尔形式表达相对应, 我们将原文献中 H₂S 与 CO₂ 的含量(表 1)以摩尔分数的形式投点于图 1 中. 结果显示, 全部 29 组数据的 H₂S/CO₂ 值均大于 1(仅一个数据等于 1), 部分大于 2, 个别样品的 H₂S/CO₂ 值达到 35.2, 显示出了 CO₂ 与 H₂S 在含量上的强烈不平衡, 大量的与 TSR 反应有关的 CO₂ 并没有进入到天然气中, 这些 CO₂ 去了何处?

表 1 川东北下三叠统飞仙关组部分钻井天然气中 H₂S 与 CO₂ 的含量^{a)}

井号	深度(m)	H ₂ S 和 CO ₂ 组分在天然气中的含量(%)			资料来源
		H ₂ S	CO ₂	H ₂ S/CO ₂	
渡 1	4306~4354	16.21	0.46	35.2	文献[8]
渡 2	4362~4385	16.24	3.29	4.9	文献[1]
渡 3	4272~4342	17.06	8.27	2.1	文献[5]
渡 4	4191~4220	9.81	5.03	2.0	文献[1]
渡 4		6.4	4	1.6	文献[5]
渡 5		15.86	4.19	3.8	文献[1]
峰 4	3810~3912	7.07	1.31	5.4	文献[8]
罗家 1	3457~3519	10.49	10.41	1.0	文献[1]
罗家 2	3211~3286	8.77	5.44	1.6	文献[1]
罗家 4		7.13	5.13	1.4	文献[1]
罗家 5	2932~2997	13.74	8.93	1.5	文献[1]
罗家 6	3911~3990	8.28	6.21	1.3	文献[1]
罗家 7	3856~3956	10.41	6.74	1.5	文献[1]
罗家 9		11.68	6.97	1.7	文献[1]
坡 1	3400~3460	14.19	6.36	2.2	文献[1]
坡 2		14.51	5.87	2.5	文献[1]
坡 2	4022~4162	10.59	7.22	1.5	文献[8]
坡 4		16.05	5.78	2.8	文献[1]
坡 4	3365~3395	14.2	7.62	1.9	文献[8]
普光 1	5601.5~5667.5	12.31	9.07	1.4	文献[1]
普光 1	5610	12.7	9.1	1.4	文献[15]
普光 2	4801	15.5	7.71	2.0	文献[15]
普光 2	4958	17.2	7.9	2.2	文献[15]
普光 2	5062	15.8	7.96	2.0	文献[15]
普光 2	4776.8~4826	14.8	7.89	1.9	文献[16]
普光 4	5770	17.1	8.47	2.0	文献[15]
普光 6	5044	14.1	10.5	1.3	文献[15]
天东 5		6.35	2.28	2.8	文献[8]
天东 56		8.52	2.57	3.3	文献[8]

a) 根据文献[8, 15, 16]的资料补充了文献[1]部分数据的深度值

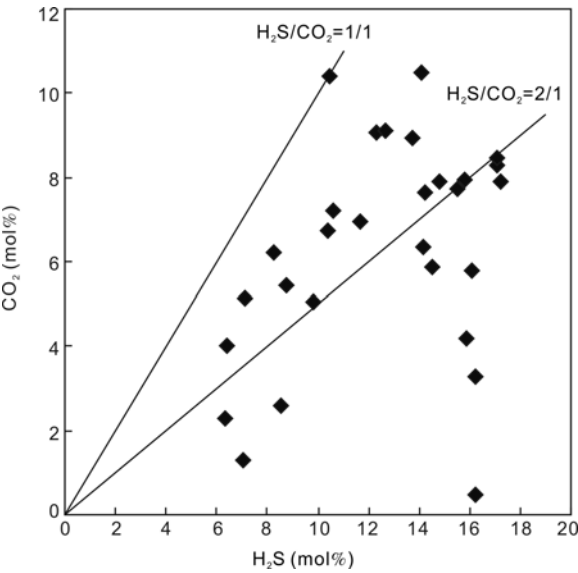


图 1 川东北飞仙关组储层天然气中 H₂S 与 CO₂ 摩尔分数投点图
数据来源见表 1

3 川东北天然气中CO₂的来源

碳同位素是研究含碳物质成因的重要手段. 人们很早就注意到由有机质的氧化、脱羧基作用以及硫酸盐还原作用产生的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常小于 -20‰ ^[17]. 在阿布扎比地区的 Khuff 组, CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值随 TSR 反应程度的增加而降低: 反应初期为 -6‰ , 而反应程度最大的样品的测试结果达到 -14‰ ^[18]. 因此, 如果 CO₂ 是 TSR 过程的产物, 其碳同位素组成应该继承有机来源的特征. 然而, 到目前为止, 只有很少文献公布川东北地区下三叠统飞仙关组天然气中 CO₂ 的碳同位素组成. 我们仅在 Hao 等^[11]的研究成果中获得了川东北天然气的部分化学组成和同位素组成的具体数据. 飞仙关组高含硫(H₂S 平均占气体组分的 16%)的普光气田的资料(表 2)显示, 该区大量存在的 CO₂ 的碳同位素组成变化在 0 附近, 只有 H₂S 含量高达 58.34%的地层中才出现了碳同位素组成上稍偏轻

表 2 川东北普光气田三叠系飞仙关组天然气组分构成及碳同位素特征^{a)}

井号	深度(m)	质量百分数					C ₁ /ΣC _n	δ ³ C(PDB, ‰)			TSR 贡献
		C ₁	C ₂₊	H ₂ S	CO ₂	N ₂		C ₁	C ₂	CO ₂	
普光 2 井	4801.4	76.69	0.19	14.8	7.89	0.4	99.753	-30.93	-28.51	1.89	0
普光 3 井	5322.55	88.52	0.04	Nd	10.46	0.62	99.955	-29.71	Nd	-0.18	0
普光 3 井	5458.75	24.2	0.03	58.34	17.03	0.23	99.876	-30.22	Nd	-4.46	11.1
普光 5 井	4849	90.45	0.07	5.098	7.86	1.51	99.923	-33.66	Nd	2.41	0
普光 6 井	4871.75	89.88	0.08	6.616	8.62	1.36	99.911	-33.14	Nd	1.96	0

a) 资料据文献[11], 表中仅列出了储层中发生了 TSR 作用并进行了 CO₂ 同位素分析的样品. TSR 贡献, 指 TSR 来源的有机碳对天然气中 CO₂ 的贡献值(%), 由本文计算, 计算过程见正文

的样品(来自普光 3 井深度为 5458.75 m 的 CO₂ 样品的 δ³C 值为-4.46‰), 因而总体上说, 普光气田 CO₂ 的碳同位素特征与未发生 TSR 的东岳寨地区类似(该地区 CO₂ 碳同位素的测试数据变化在 0.1‰~1.42‰之间). 除 Hao 等^[11]研究成果以外, 在马永生^[19]所分析的普光、毛坝场构造带飞仙关组、长兴组气藏的天然气样品中 CO₂ 的 δ³C 值分布在-5.81‰~3.3‰之间, 这实际上都没有传递出显著的 TSR 信息, 换句话说, 川东北飞仙关组天然气中的 CO₂ 不仅在数量上相对于 H₂S 不足, 而且这些 CO₂ 中的绝大部分并不是来源于热化学硫酸盐还原反应.

为了进一步定量地理解川东北飞仙关组天然气中的 CO₂ 在多大程度上与 TSR 来源的有机碳有关, 我们根据 Formolo 等^[20]的思想, 建立一个碳同位素质量平衡方程来界定这些 CO₂ 形成过程中不同碳源贡献量的大小. 在有 TSR 发生的碳酸盐地层中, 我们假定 CO₂ 的碳主要来源于以下两个方面: 1) 有机来源的碳, 即 TSR 过程中甲烷和非甲烷烃类氧化产生的 CO₂(川东北飞仙关组的甲烷参与了 TSR 的反应^[8]); 2) 无机来源的碳, 主要来源于飞仙关组海相碳酸盐. 那么, CO₂ 的 δ³C 值应满足如下数学表达式:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = X_{\text{C}}(\delta^{13}\text{C}_{\text{C}}) + X_{\text{M}}(\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}) + X_{\text{N}}(\delta^{13}\text{C}_{\text{N}}), \quad (3)$$

$$X_{\text{C}} + X_{\text{M}} + X_{\text{N}} = 1, \quad (4)$$

式中, 下标 C、M 和 N 分别代表由飞仙关组海相碳酸盐(carbonate)、甲烷(methane)和非甲烷烃类(non-Methane)提供的碳源. X 代表相应的碳源在 CO₂ 的碳总量中占有的分数. 这里, 我们需要假设甲烷和非甲烷烃类在碳同位素组成上不存在地区差异. 同时, 在求解上述方程的过程中, 我们还需要对各种参数的取值作如下考虑:

(1) ¹²C 较弱的键能决定了 TSR 过程中存在动力

学意义上的碳同位素分馏, 即 ¹²C 的损耗速度大于 ¹³C, 因而天然气中残留烃类的 ¹³C 比其参与 TSR 反应前更加富集^[18,21], 这意味着与 TSR 产物有关碳的 δ³C 值将相对母质变轻. 然而, 由于川东北地区天然气干燥系数极高, C₂₊ 以上烃类的含量很少(0~0.15%)^[22], 使得其碳同位素难以检测, 一般只能测定甲烷和乙烷的碳同位素值. 据谢增业等^[22]的资料, 在未发生 TSR 的储层中, 甲烷的 δ³C 平均值为-33.33‰, 乙烷的 δ³C 平均值为-35.95‰, 并且气体组分百分含量的测试数据显示在这些储层中, 乙烷含量约占非甲烷气态烃组成的 90%^[1]. 因而我们将 TSR 反应前甲烷与非甲烷烃类的碳同位素值(分别以 δ³C_{MP} 和 δ³C_{NP} 表示)分别取值为-33.33‰和-35.95‰.

川东北飞仙关组发生 TSR 的地层中, 甲烷的碳同位素平均增幅约为 1‰, 乙烷的平均增幅约为 4‰^[23]. 因而减去这 1‰和 4‰的分馏效应对有机碳源碳同位素的影响, 式(3)中 δ³C_M 取-34.33‰, δ³C_N 取-39.95‰. δ³C_C 取飞仙关期海相碳酸盐平均值(-0.729‰, PDB)^[24].

(2) 为了正确地估计 TSR 过程中损耗的甲烷与损耗的非甲烷烃类之间的定量关系, 我们将 TSR 发生前后各烃类的含量进行了对比(表 3), 结果表明, TSR 以后, 甲烷、非甲烷烃类在天然气中的含量均不同程度地减少, 但非甲烷烃类的转化率(C₂H₆ 为 82.81%, C₃H₈ 为 62.22%)远远大于甲烷的转化率(18.78%), 显示出 TSR 作用对重烃类的优先选择性^[1,8,12]. 但是, 虽然在转化率上非甲烷烃类占据了绝对优势, 但由于甲烷的初始浓度远大于非甲烷烃类(表 3), TSR 对甲烷的消耗量仍远大于非甲烷烃类, 其比值平均为 66.22(甲烷和非甲烷烃类 TSR 前后的变化量之平均比值). 因而对川东北飞仙关组整体而言,

TSR 被定义为“由甲烷主导的 TSR 作用”^[8]是合理的. 甲烷与非甲烷烃类之比在 TSR 前后的变化(表 3)同时体现出了甲烷的这种低转化率和高含量的特征. 基于此, 可得到以下方程:

$$X_M/X_N=66.22. \tag{5}$$

(3) 如果将该计算模型用于方解石中碳来源的计算, 我们忽略了碳同位素在水溶重碳酸根离子(HCO₃⁻)与 CaCO₃之间的分馏效应(约为 1‰~2‰^[20]); 同时, Wendt^[25]的研究表明, CO₂ 气体与 HCO₃⁻之间的分馏系数 α 是温度的函数: $\alpha=(10.2-0.064 \cdot T)\text{‰}$ (T 单位: °C), 在这些方解石沉淀的温度范围内(集中在 130~ 170 °C 之间^[1,5]), 分馏引起的偏差介于 1.32‰~-1.88‰之间, 因而我们也没有考虑 CO₂ 与 HCO₃⁻之间的分馏效应.

此外, 比起与无机碳源 $\delta^{13}\text{C}$ 的差别来说, 甲烷和非甲烷烃类的 $\delta^{13}\text{C}$ 差别不大, 因而对 X_M/X_N 的估测不会对结果产生多大偏差. 经计算, $X_M/X_N=80$ 相对于 $X_M/X_N=40$ 也只会造成 0.2% 的误差. 而因 $\delta^{13}\text{C}_{\text{MP}}$ 及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{NP}}$ 的变化(约分别变化在 -33.8‰~-33‰和 -34.7‰~-37.4‰之间^[22])造成的误差最大可达 1.2%. 除此之外, 甲烷和乙烷分馏效应的变化范围较大, 分别在 0.6‰~1.8‰和 2.3‰~8‰之间^[22]. 这意味着当甲

烷和乙烷的实际分馏效应都达到上限的情况下, 有机碳源的实际贡献应比用平均值求解出的结果少 2.5%; 当甲烷和乙烷的实际分馏效应都达到下限的情况下, 有机碳源的实际贡献应比用平均值求解出的结果多 1.3%.

图 2(a)为利用上述方程求解得出的与 TSR 有关的有机碳源和与海相碳酸盐有关的无机碳源对天然气中 CO₂ 贡献值的分布直方图, 显示 TSR 来源的碳(有机碳源)对天然气的 CO₂ 的贡献非常小, 大多数样品(表 2, 图 2(a))都显示天然气的 CO₂ 中不存在 TSR 来源的碳, 只有两个数据(其中一个为已报道的天然气的 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最小值)^[19]存在 TSR 来源的碳, 其对天然气 CO₂ 的贡献值仍然不足总碳的 1/6. 即使在 H₂S 含量高达 58.34%, CO₂ 含量高达 17.03% 的地层中(普光 3 井, 5458.75 m), 海相碳酸盐碳源的影响也达到了 89%. 就平均值而论, 与 TSR 有关的有机碳源对天然气 CO₂ 的贡献值只有约 2%, 相应的与海相碳酸盐有关的无机碳对 CO₂ 的贡献值高达 98%. 这意味着 TSR 产生的有机碳源并没有(或较少地)进入天然气的 CO₂ 中. 现今地层中大量的 CO₂ 更多地来源于非 TSR 产物的无机碳源, 即海相碳酸盐碳源.

表 3 川东北飞仙关组发生 TSR 地区及未发生 TSR 地区天然气中烃类组分的含量^{a)}

类别	井号	深度(m)	烃类组分(%)			CH ₄ / Non-CH ₄
			CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
未发生 TSR	成 16	2563~2669	98.75	0.37	0.02	253.21
	成 22	3024~3040	98.63	0.24	0.01	394.52
	铁山 11	2824~2970	97.99	0.23	0.1	296.94
	新 9	3112~3224	97.46	0.37	0.05	232.05
	未发生 TSR 地区平均值		98.21	0.3	0.05	294.18
发生 TSR	渡 1	4306~4354	82.7	0.04	0.04	1033.75
	渡 2	4362~4385	78.74	0.04	0.01	1574.8
	渡 3	4272~4342	73.71	0.06	0.05	670.09
	渡 4	4191~4220	83.73	0.06	0	1395.5
	坡 1	3400~3460	78.38	0.05	0.02	1119.71
	坡 2	4022~4162	80.79	0.03	0.02	1615.8
	坡 4	3365~3395	76.9	0.04	0	1922.5
	罗家 2	3211~3286	84.68	0.08	0.03	769.82
	罗家 5	2932~2997	76.66	0.05	0	1533.2
	罗家 7	3856~3956	81.37	0.07	0	1162.43
	发生 TSR 地区平均值		79.77	0.05	0.02	1279.76
	TSR 反应前后的变化量(%)		-18.44	-0.25	-0.03	
	TSR 反应前后的变化率(%)		18.78	82.81	62.22	

a) 资料来源于文献[22]或以此为基础由本文求解的结果, 表中仅列出了飞仙关组的数据. CH₄/Non-CH₄ 代表甲烷含量与非甲烷烃类含量的比值

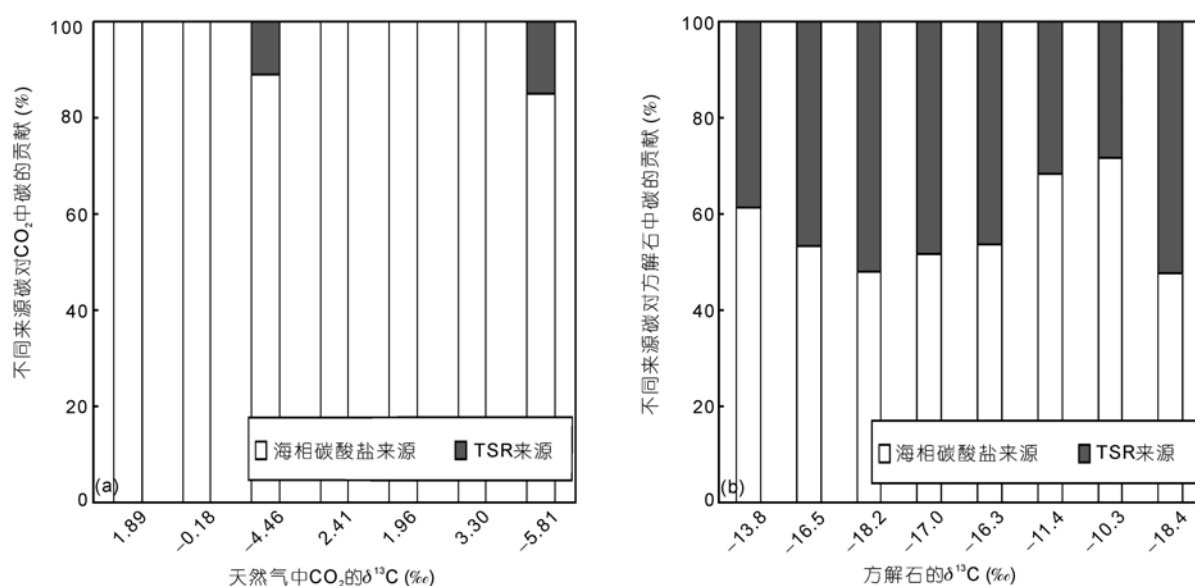


图2 不同来源的碳对天然气中 CO₂ 以及对自生方解石中碳相对贡献值的直方图

(a) 不同来源的碳对天然气中 CO₂ 相对贡献值的直方图, $\delta^{13}\text{C}$ 值=3.30‰为马永生^[19]分析的川东北天然气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最高值, $\delta^{13}\text{C}$ 值=-5.81‰为马永生^[19]分析的川东北天然气 CO₂ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 最低值, 其余数据见表2; (b) 不同来源的碳对自生方解石中碳相对贡献值的直方图, 相应数据见表4

简言之, 川东北飞仙关组天然气中的 CO₂ 不仅在数量上显著少于 TSR 应有的 CO₂, 而且这些在数量上显然不足的 CO₂ 也基本上不是 TSR 来源。

4 川东北热化学硫酸盐还原反应产生的 CO₂ 的去处

与天然气中 CO₂ 不同的是, 川东北飞仙关组大量的具有较高包裹体均一化温度的自生方解石都具有非常低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(表4), 平均值低于-15‰。我们同样可以根据与前边类似的方法, 对不同来源碳对这些方解石的贡献值进行计算。结果(表4, 图2(b))表明, 在表4所列的川东北飞仙关组自生方解石中, 与 TSR 有关的有机碳源具有非常大的贡献值, 变化在28.4%~52.3%之间, 平均值为43.1%。这意味着, 川东北热化学硫酸盐还原反应产生的 CO₂ 中的绝大多数都没有进入到天然气的 CO₂ 中, 而是与海相碳酸盐碳源按一定的比例掺和到了自生碳酸盐矿物中。现今地层中大量的 CO₂ 更多地来源于非 TSR 产物的海相碳酸盐碳源。因此, 我们可以明确回答, 川东北飞仙关组热化学硫酸盐还原反应产生的 CO₂ 基本上都进入到了从高温流体中沉淀的自生方解石中。

5 解释与讨论

川东北飞仙关组广泛发育 TSR, 这已是不争的事实^[1,2,4,5,26]。已确定的 TSR 的最低温度是127℃^[27], 只有当温度超过175℃时, 才能在实验室完成 TSR, 只有当温度高于250℃时才能用实验方法再现地质过程中 TSR 的反应速度^[27], 显示 TSR 对于温度的强烈依赖性。因此, 在没有深部热流体活动的情况下, TSR 的发生只能依赖地热增温, 那么川东北飞仙关组 TSR 应主要发生在最大埋藏深度附近的相对高温环境中, 如对于图3(a)的坡2井的埋藏历史来说, TSR 主要发生在早、中侏罗世的最大埋深所对应的时间段, 当然大量的 TSR 来源的 CO₂(也包括 H₂S)也主要是在这段时间产生的。高温(包括早、中侏罗世的持续地热增温)和高 P_{CO_2} 是 TSR 发生环境的重要特征, 在这种条件下, 方解石将更趋向沉淀而不是溶解(温度和 P_{CO_2} 增加都将使 CaCO₃ 由溶解区进入沉淀区, 图4)^[30], 这显然与碳酸盐的倒退溶解模式有关, TSR 来源的有机碳将大量进入到沉淀的方解石中, 因而这些方解石具有非常低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

川东北飞仙关组碳酸盐埋藏历史的另一特点是在中侏罗世达到古地温约200℃的最大埋藏深度以后, 燕山运动使盆地持续抬升, 其中以晚侏罗世抬升幅

表 4 川东北地区飞仙关组沉积期后自生方解石的碳、氧同位素组成

井号/ 样号	深度(m)	样品特征	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB, ‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB, ‰)	包裹体均一 化温度(°C)	TSR 贡献 ^{b)}	资料来源
坡 1 井	3461.5	大晶斑状方解石	-13.8	-6.6		38.8	文献[1]
坡 1 井	3464.73	石膏间方解石晶体	-18.2	-6.3		51.9	文献[1]
坡 3 井	3535	石膏间方解石晶体	-17	-5.9		48.3	文献[1]
坡 4 井	238 ^{a)}	石膏间方解石晶体	-16.3	-6		46.2	文献[1]
紫 1 井	3416.79	石膏间方解石晶体	-11.4	-4.9		31.7	文献[1]
紫 1 井	3481.62	石膏间方解石晶体	-10.3	-6		28.4	文献[1]
LJ-77		溶孔充填方解石	-18.36	-6.11	130~170	52.3	文献[5]
罗 2 井	3285.9	白云岩中斑状方解石	-16.49	-7.91	114~134	46.8	文献[6]

a) 原文献深度可能有误. b) TSR 贡献, 指 TSR 来源的碳对方解石中碳的贡献值(%), 由本文计算, 计算过程见正文

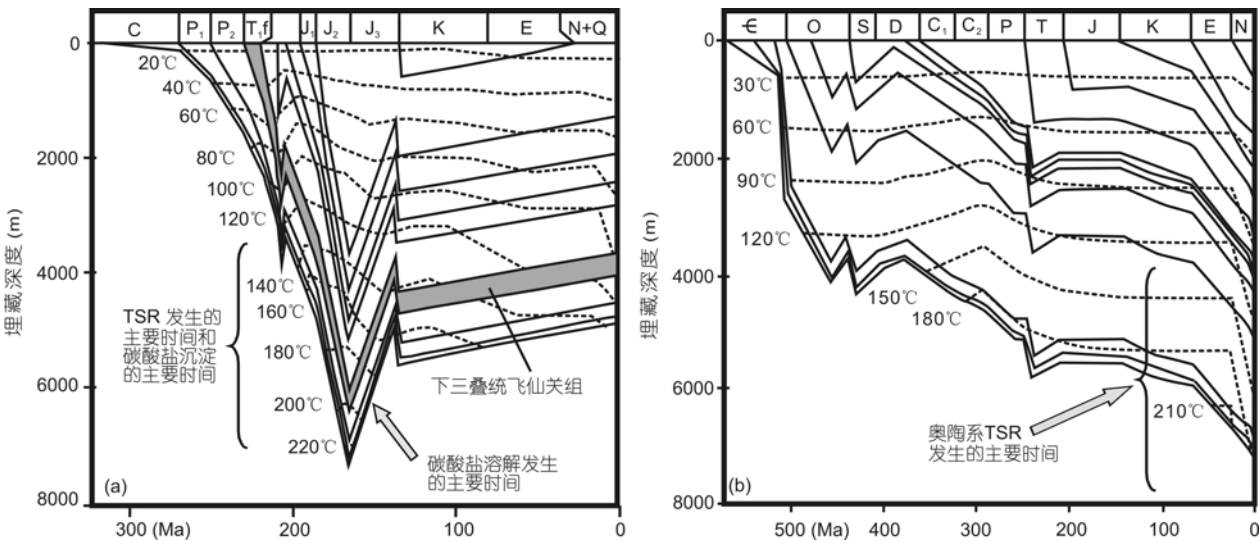


图 3 四川盆地东北部晚古生代及其以后地层的埋藏史曲线和塔里木盆地古生代及其以后地层的埋藏史曲线
(a) 川东北坡 2 井(据文献[28]); (b) 塔里木盆地 TC1 井(据文献[29])

度最大. 以坡 2 井为例(图 3(a))^[28], 飞仙关组埋藏深度在晚侏罗世约 15 Ma 时间中由约 6500 m 降至约 4500 m, 古地温由约 200℃降至约 140℃. 这种负的 ΔT 将使原来对碳酸盐饱和或过饱和的流体变得不饱和, 流体对碳酸盐的溶解能力也因此增加, 这显然也与碳酸盐的倒退溶解模式有关. 飞仙关组埋藏成岩阶段的溶解应该主要在该时间段(晚侏罗世)发生, 海相碳酸盐矿物的溶解将产生在同位素上具有无机碳特征(总体上 $\delta^{13}\text{C}$ 值在海相碳酸盐的 0 附近)的 CO_2 , 它们是我们目前在飞仙关组地层中检测到的天然气中 CO_2 的主体.

为了更深入地认识这一问题, 我们有必要将川东北的埋藏历史与塔里木盆地对比. 已有研究^[29,31,32]已注意到塔里木盆地奥陶系存在 TSR, 但我们从天

然气中的 H_2S 含量等其他各种因素判断, 其 TSR 的发育程度可能不如四川盆地东北部三叠系飞仙关组. 然而, Cai 等^[29]报道的塔里木盆地奥陶系 11 个天然气样品 CO_2 的碳同位素组成数据中, 除 1 个样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1.21‰ 以外, 其余 10 个样品都具有非常低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 变化在 -8.45‰~-20.88‰ 之间, 平均值 -14.33‰. 按前边的计算方法, 这些 CO_2 的碳源中有 23%~60%(平均 40%)来源于有机碳, 这已接近川东北飞仙关组从高温流体中沉淀的方解石中有机碳源的比例. 为什么 TSR 非常发育的四川盆地东北部天然气中 CO_2 具有很高的代表海相碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 而另一个可能发育 TSR 的塔里木盆地奥陶系天然气的 CO_2 却具有很低的代表有机碳参与的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 我们认为这里的控制因素在于两个盆地完全不同的埋藏历

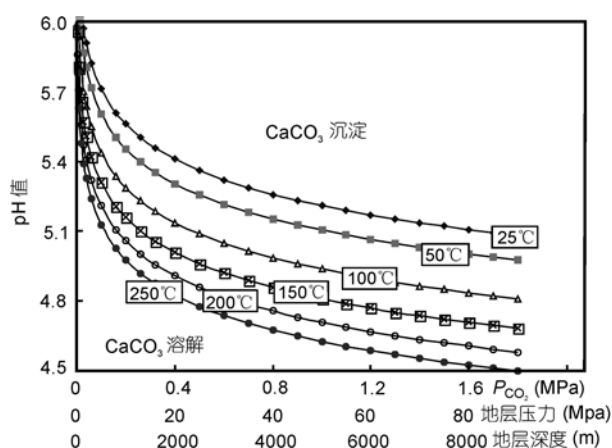


图 4 不同温度、不同地层压力和不同埋藏深度条件下方解石溶解过程平衡时的 P_{CO_2} 所对应的 pH 值

史. 川东北 TSR 发生较早, 我们可以说是“古”TSR, 发生时间大致在早-中侏罗世的最大埋藏深度和最大古地温附近(图 3(a)), TSR 发生时的高温(或升温)条件造成碳酸盐沉淀, 与 TSR 有关的富轻碳的 CO₂ 进入到从高温流体中沉淀的自生方解石中, 其后是盆地持续抬升造成的碳酸盐溶解并向天然气提供海相碳酸盐的 CO₂. 与川东北不同的是, 塔里木盆地 TSR 发生较晚, 我们可以说是“今”TSR, 发生时间主要与喜山期盆地持续沉降过程对应(图 3(b)), 我们甚至可以认为, 塔里木盆地奥陶系现在还正在发生的 TSR, 使其产生的富轻碳的 CO₂ 得到保存或进入到天然气中, 与 TSR 发生相对应的盆地持续沉降(或升温)没有给碳酸盐的溶解提供必要的化学热力学条件, 因而没有或很少有海相碳酸盐的溶解和与之相应的富重碳的 CO₂ 产生并混入到天然气中.

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

- 1 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北地区飞仙关组高含 H₂S 天然气 TSR 成因的同位素证据. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35: 1037—1046
- 2 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: 2182—2194
- 3 马永生, 郭彤楼, 赵雪凤, 等. 普光气田深部优质白云岩储层形成机制. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(增刊 II): 43—52
- 4 马永生, 郭彤楼, 朱光有, 等. 硫化氢对碳酸盐储层溶蚀改造作用的模拟实验证据——以川东飞仙关组为例. 科学通报, 2007, 52(增刊 I): 136—141
- 5 王—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: 831—839
- 6 黄思静, Qing H R, 胡作维, 等. 封闭系统中的白云石化作用及其石油地质学和矿床学意义——以四川盆地东北部三叠系飞仙关组

6 结论

(1) 四川盆地东北部三叠系飞仙关组天然气中的 CO₂ 在数量上显著少于 TSR 所应有的数量, 与 H₂S 相比, CO₂ 显著亏损, 同时这些 CO₂ 在碳同位素组成上具有显著的海相碳酸盐特征, 显示天然气中在数量上显著不足的 CO₂ 基本上与 TSR 无关.

(2) 定量计算表明, 除个别 CO₂ 含量特别高的样品的 CO₂ 中存在约 1/10 的有机碳源以外, 绝大多数天然气样品的 CO₂ 中都没有显示其存在与 TSR 有关的有机碳源, 全部样品有机碳源对 CO₂ 中碳的贡献值只有约 2%, 天然气 CO₂ 中的绝大多数碳源均为与海相碳酸盐有关的无机碳.

(3) 与天然气中 CO₂ 完全不同的是, 在埋藏成岩过程中从高温流体中沉淀的自生方解石具有显著较低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 定量计算表明, 与 TSR 有关的有机碳源对这些方解石中碳的贡献值高达 43%, 说明与 TSR 有关的有机碳源是与海相碳酸盐碳源按一定比例掺和到了在高温条件下沉淀的自生方解石中.

(4) 在 TSR 发生的相对高温和高 P_{CO_2} 分压的环境中, 虽然有 H₂S 和 CO₂ 等酸性流体产生, 但方解石以沉淀为主, 与之有关的 CO₂ 进入到从高温流体中沉淀的方解石中, 而在盆地快速抬升过程中, 由于温度大幅度降低, 流体对碳酸盐欠饱和而导致溶解作用发生和次生孔隙形成, 该过程产生的 CO₂ 进入到现今天然气中, 这同样是碳酸盐倒退溶解模式的结果.

(5) 对于川东北飞仙关组而言, 燕山期的构造抬升是碳酸盐在埋藏过程中发生溶解的重要地质基础, 抬升幅度较大或相应的燕山构造层高点值得我们在寻找优质碳酸盐储层时关注.

碳酸盐岩为例. 岩石学报, 2007, 23: 2955—2962

- 7 黄思静, 王春梅, 黄培培, 等. 碳酸盐成岩作用的研究前沿和值得思考的问题. 成都理工大学学报(自然科学版), 2008, 35: 1—10
- 8 Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation in East Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H_2S concentrations. *Marine Petrol Geol*, 2004, 21: 1265—1279
- 9 Davies G R, Smith J L B. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: an overview. *Am Assoc Petrol Geol Bull*, 2006, 90: 1641—1690
- 10 Lonnee J, Machel H G. Pervasive dolomitization with subsequent hydrothermal alteration in the Clarke Lake gas field, Middle Devonian Slave Point Formation, British Columbia, Canada. *Am Assoc Petrol Geol Bull*, 2006, 90: 1739—1761
- 11 Hao F, Guo T L, Zhu Y M, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China. *Am Assoc Petrol Geol Bull*, 2008, 92: 611—637
- 12 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: 1100—1105
- 13 Mougín P, Lamoureux-Var V, Bariteau A, et al. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *J Petrol Sci Eng*, 2007, 58: 413—427
- 14 Heydari E. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *Am Assoc Petrol Geol Bull*, 1997, 81: 26—45
- 15 Ma Y S, Zhang S C, Guo T L, et al. Petroleum geology of the Puguang Sour Gas Field in the Sichuan Basin, SW China. *Marine Petrol Geol*, 2008, 25: 357—370
- 16 杜春国, 郝芳, 邹华耀, 等. 热化学硫酸盐还原作用对碳酸盐岩气藏的化学改造. 地质学报, 2007, 81: 119—126
- 17 Irwin H, Curtis C, Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature*, 1977, 69: 209—213
- 18 Worden R H, Smalley P C. H_2S -producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem Geol*, 1996, 133: 157—171
- 19 马永生. 普光气田天然气地球化学特征及气源探讨. 天然气地球科学, 2008, 19: 1—7
- 20 Formolo M J, Lyons T W, Zhang C, et al. Quantifying carbon sources in the formation of authigenic carbonates at gas hydrate sites in the Gulf of Mexico. *Chem Geol*, 2004, 205: 239—251
- 21 Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S, et al. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 1988, 333: 415—419
- 22 谢增业, 田世澄, 李剑, 等. 川东北飞仙关组鲕滩天然气地球化学特征与成因. 地球化学, 2004, 33: 567—573
- 23 陈志勇, 李启明, 夏斌. 川东北地区热化学硫酸盐还原反应机理及成藏效应研究. 天然气地球化学, 2007, 18: 743—749
- 24 黄思静. 上扬子二叠系-三叠系初海相碳酸盐岩的碳同位素组成与生物绝灭事件. 地球化学, 1994, 23: 60—68
- 25 Wendt I. Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system CO_2 -Gas- CO_2 in solution and HCO_3 - CO_2 in solution. *Earth Planet Sci Lett*, 1968, 4: 64—68
- 26 Cai C F, 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. *Chem Geol*, 2003, 202: 39—57
- 27 Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sediment Geol*, 2001, 140: 143—175
- 28 谢增业. 川东地区下三叠统飞仙关组鲕滩气藏成藏机理及成藏模式研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 2003. 131
- 29 Cai C F, Hu W S, Worden R H. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim. *Marine Petrol Geol*, 2001, 18: 729—741
- 30 黄思静, 黄可可, 张雪花, 等. 碳酸盐倒退溶解模式的化学热力学基础——与 CO_2 有关的溶解介质. 成都理工大学学报(自然科学版), 2009, 36: 457—464
- 31 Cai C F, Li K K, Li H T, et al. Evidence for cross formational hot brine flow from integrated $^{87}Sr/^{86}Sr$, REE and fluid inclusions of the Ordovician veins in Central Tarim, China. *Appl Geochem*, 2008, 23: 2226—2235
- 32 朱光有, 张水昌, 梁英波. 中国海相碳酸盐岩气藏硫化氢形成的控制因素和分布预测. 科学通报, 2007, 52(增刊 I): 115—125