

川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的 Ca/Mg 值估算

胡作维¹⁾, 黄思静¹⁾, 李志明²⁾, 郇金来¹⁾, 张文涛²⁾, 梁瑞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) 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏无锡, 214151

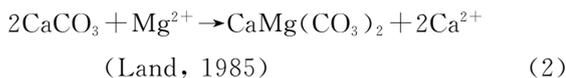
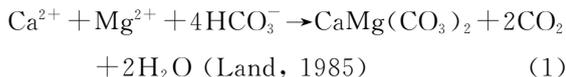
内容提要:作为川东北地区三叠系飞仙关组天然气气藏最重要储集岩的粒屑白云岩和结晶白云岩的成因始终是沉积和石油地质学家高度关注的研究热点之一。在总结川东北地区三叠系飞仙关组不同类型白云岩形成温度的基础上,通过已有的白云化流体 Ca/Mg 值和温度之间关系式获得了川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的 Ca/Mg 值的主要分布范围。结果表明:不同类型白云岩对应的白云化流体具有不同的 Ca/Mg 值,同时证实了三叠纪海水或与之有关的海源流体、三叠纪海水与大气淡水混合流体的 Ca/Mg 值都符合在 40~130℃ 区间、甚至更高温度下白云化(白云石沉淀)作用的要求,微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩可能与地表—近地表的低温、小 Ca/Mg 值混合流体中相对快速的白云石沉淀作用有关,并形成了相对细的他形白云石;结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型、白云石胶结物)可能与埋藏的高温、大 Ca/Mg 值三叠纪海水或与之有关的海源流体中相对缓慢的白云石沉淀作用有关,并形成了相对粗的自形白云石。白云化流体的 Ca/Mg 值估算,可望为川东北地区三叠系飞仙关组优质储层白云岩的成因研究提供一些有价值的基础资料。

关键词: Ca/Mg 值;白云化流体;飞仙关组;三叠系;川东北地区

自上世纪 90 年代中期以来,中石油和中石化在川东北地区三叠系飞仙关组天然气勘探中不断取得突破,相继发现了渡口河、铁山坡、罗家寨、普光、龙岗等大型或特大型整装气田,目前飞仙关组已经成为川东北地区天然气勘探开发的主力层位。具原始结构的粒屑白云岩和结晶白云岩(残余鲕粒白云岩和晶粒白云岩)是飞仙关组气藏中最重要的储集岩(赵文智等,2006;黄思静等,2009;马永生等,2010),95%以上天然气储量均来自这些白云岩储层(王一刚等,2007)。对于这些优质储层白云岩的成因,前人已经作了大量深入细致的工作,并先后提出了不同的白云化机制,如混合水白云化模式(王维斌,1993;王兴志等,2008)、混合水和埋藏白云化模式(穆曙光等,1994;Zhao et al., 2005;黄思静等,2006,2009)、渗透回流白云化模式(罗平等,2006;王恕一等,2010)、埋藏白云化模式(马永生等,2005;郑荣才等,2009)、渗透回流和埋藏白云化模式(苏立萍等,2004;罗平等,2008)等。然而,目前仍有较多问

题没有圆满解决,尤其是在优质储层白云岩成因、超深储层孔隙发育与保持机制等方面有待更深入研究。

从白云化流体中沉淀出白云石,除了需要合适的物理化学条件,更重要的是溶解在流体中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的配对情况,并非只需流体溶解有上述离子就可以沉淀白云石,白云石的沉淀与溶解是一个复杂的热力学和动力学平衡问题。Ca/Mg 值是控制白云化流体中白云石沉淀与溶解发生与进行的一个重要动力学因素(Gaines, 1980)。虽然白云石可以通过原生沉淀作用[式(1)]形成孔隙充填物或者更可能的未石化沉积物,但大多数白云石是通过对先前沉积物的交代作用[式(2)]形成的(Land, 1985;Machel, 2004):



注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40839908 和 40672072)和教育部博士点基金项目(编号 20050616005)资助成果。

收稿日期:2012-01-05;改回日期:2012-02-12;责任编辑:周健。

作者简介:胡作维,男,1981年生。博士,副教授,沉积地质学专业。通讯地址:610059,成都理工大学沉积地质研究院;Email:huzuowei@yahoo.com.cn。

对于后一个白云化反应[式(2)]而言,白云石和方解石(先前沉积的方解石以及被置换出来的 Ca^{2+} 最终可能沉淀为方解石)之间的沉淀与溶解平衡问题可以归结为溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的平衡问题(Rosenberg et al., 1964, 1967)。事实上,由于白云化流体的 Ca/Mg 值直接反映了白云石-方解石-流体之间彼此消长的关系,因而通过 Ca/Mg 值可以知道哪些条件有利于白云石的沉淀,或者说,白云化流体需要什么样的 Ca/Mg 值才有利于白云石的沉淀,同时如果知道了 Ca/Mg 值也就可以在在一定程度上推断白云化流体的来源。本文主要讨论如何通过白云化流体温度估算川东北地区三叠系飞仙关组不同类型白云岩形成时白云化流体的 Ca/Mg 值,以期进一步深入研究这些不同类型白云岩的流体来源,进而为优质储层白云岩的成因及其演化研究提供新的思路和方法。

1 基本原理

尽管川东北地区三叠系飞仙关组中白云石沉淀流体或白云化流体已经不复存在,人们无法直接获得这些流体中白云石和方解石平衡时的 Ca/Mg 值,但由于白云化反应[式(2)]的平衡常数等于 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$,同时这个平衡常数是温度的函数(Carpenter, 1980; Land, 1985),因而在白云石-方解石平衡[式(2)]的流体中 Ca/Mg 值是温度的函数,换言之,如果知道了白云石的沉淀温度,那么白云化流体的 Ca/Mg 值也就知道了。前人通过理论模拟(Johnson et al., 1992)、室内实验(Rosenberg et al., 1964, 1967; Land, 1967)、地层水分析(Langmuir, 1971; Hyeong et al., 2001)已经总结了一些白云石-方解石平衡流体中 Ca/Mg 值和温度之间的关系式,但需要注意的是:如果没有细菌的媒介作用参与,在地表温度下实验室人工合成几乎不可能沉淀出白云石(Warren, 2000),也就是说,低温条件下白云石的沉淀与溶解平衡问题并没有得到根本解决,依然存在诸如室内实验获得的数据很少且多在高温条件下实现、平衡方程建立的热力学假定(在白云化反应[式(2)]中,反应物和生成物的生成热不随温度发生变化)、Ca/Mg 摩尔比与 Ca/Mg 活度比之间的关系、白云化反应[式(2)]是假定的理想过程等问题(Land, 1985),因而这些内容仍然处于尝试探索阶段。尽管面对众多复杂的问题,但人们仍然试图通过了解白云化过程中溶液 Ca/Mg 值和温度之间的关系,进而加深对白云石沉淀与溶解、白

云化作用过程的认识。

Hyeong 等(2001)根据美国 Texas 墨西哥湾沿岸渐新统/中新统碎屑沉积物中天然卤水的 Ca/Mg 活度比,拟合了一个新关系式[式(3)]用于预测 43~150℃ 范围内方解石-白云石达到平衡的流体的 Ca/Mg 活度比。由此可见,这是一个量化的经验关系式, Carmichael 等(2008)曾系统总结了这个关系式所具有的三个优点:①适用温度范围与低温白云石的形成温度范围十分吻合;②事先并未假定白云化过程中矿物-流体之间已经达到平衡;③不涉及白云石的有序状态,因而该关系式具有较广的适用性。本文以 Hyeong 等(2001)提出的关系式作为主要的估算依据,同时参考前人其他一些热力学计算结果或者高温实验关系式[式(4)、式(5)],以了解川东北地区三叠系飞仙关组白云化过程中溶液 Ca/Mg 值与温度之间的关系。

$$\lg\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}\right) = \frac{7.21 \times t}{10^3} - 0.22 \quad (43 \sim 150^\circ\text{C}, \text{天然}$$

孔隙水; Hyeong et al., 2001) (3)

式(3)中, $a_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $a_{\text{Mg}^{2+}}$ 分别为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的活度; t 为温度(℃)。

$$\lg\left(\frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{Mg}^{2+}}}\right) = \frac{-1.00 \times 10^3}{T} + 2.98 \quad (275 \sim 420^\circ\text{C},$$

2 mol/L 氯化物溶液; Rosenberg et al., 1964) (4)

$$\lg\left(\frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{Mg}^{2+}}}\right) = \frac{-1.14 \times 10^3}{T} + 3.15 \quad (295 \sim 420^\circ\text{C},$$

1 mol/L 氯化物溶液; Rosenberg et al., 1967) (5)

式(4)、式(5)中, $m_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $m_{\text{Mg}^{2+}}$ 分别为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的摩尔浓度; T 为开氏温度(K)。同时,由于式(4)、式(5)建立过程中假定了 $\frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}} \approx 1$ 或 $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx \gamma_{\text{Mg}^{2+}}$,

其中 $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}$ 分别为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的活度系数,因而 $\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}} m_{\text{Mg}^{2+}}}$, 在式(4)、式(5)中近似为

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{Mg}^{2+}}}, \quad \text{即} \quad \lg\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}\right) = \lg\left(\frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{m_{\text{Mg}^{2+}}}\right)$$

(Rosenberg et al., 1964, 1967), Stoessell 等(1987)的有关工作也表明在高达 2 mol/L 浓度溶液的摩尔比与活度比换算中仅产生小于 0.02 的极小变化,这就为本文后面式(3)、式(4)、式(5)计算结果之间的对比提供了参考。

2 计算结果

由于川东北地区三叠系飞仙关组白云石沉淀流体或白云化流体已经不复存在,白云石沉淀时流体

温度也同样无法直接获得,因而只能通过白云石的流体包裹体均一温度、氧同位素计算温度等间接方法和手段反演白云化流体的温度。然而,在经历了深埋藏、大幅构造抬升、强烈构造变形的川东北地区三叠系飞仙关组中碳酸盐矿物的流体包裹体往往因埋藏、隆升、变形或后期热事件而可能具有异常高的均一温度(Prezbindowski et al., 1987; 刘德汉等, 2006),况且在川东北地区三叠系飞仙关组中白云石晶体中基本很难发现可供测温分析的盐水包裹体(但可以有体积很小的单相流体包裹体),目前获得的一些包裹体均一温度更多地是代表了少量高温白云石的形成温度,其他较大白云石的形成温度仍然很难确定;不过,白云石的氧同位素计算温度可以为其他较大白云石形成温度的确定提供更多有用的信息(详细讨论见胡作维(2010)、胡作维等(2012))。如图1所示,只有少量白云石形成于高温条件下,主要集中在90~130℃区间(图1a);大多数白云石形成于低温条件下,主要集中在<40~80℃区间(图1b);对于不同类型白云岩而言,大多数结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型)的白云化流体温度集中分布在60~80℃区间(图1b),少数结晶白云岩和白云石胶结物的白云化流体温度集中分布在90~130℃区间(图1a),具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体温度集

中分布在50~60℃区间(图1b),微晶白云岩的白云化流体温度集中分布在<40℃区间,一般认为微晶白云岩是原生沉淀或准同生期交代成因(刘宝琦,1980;穆曙光等,1994;Zhao et al., 2005;黄思静等,2006, 2009;郑荣才等,2009),其白云化流体的温度应该等同或接近地表温度。这些白云化流体温度分布区间与前人流体包裹体、白云岩形成环境等分析结论有较好的一致性(穆曙光等,1994;刘德汉等,2006;曾伟等,2007;Dix et al., 2010)。

基于川东北地区三叠系飞仙关组多数白云石的沉淀(白云化流体)温度可能出现在40~130℃区间,本文利用前面关系式估算了川东北地区三叠系飞仙关组白云化过程中流体的Ca/Mg值及其演化,有关计算结果如表1、图2所示,并从这些计算结果可知:川东北地区三叠系飞仙关组白云岩的白云化流体的Ca/Mg值主要分布在0.25~5.22范围内(即 $0.25 < \text{Ca/Mg} < 5.22$;包括式(3)、式(4)和式(5)计算结果)。当然,不同关系式对应的Ca/Mg值差异较大,以80℃条件下不同关系式的计算结果为例,对于式(3)而言,白云石沉淀只需Ca/Mg值(活度比) < 2.27 (方解石-白云石平衡模拟计算结果多数大于2.27,如图2中a、c、d曲线),而对于式(4)和式(5)而言,则需要Ca/Mg值(摩尔比) < 1.41

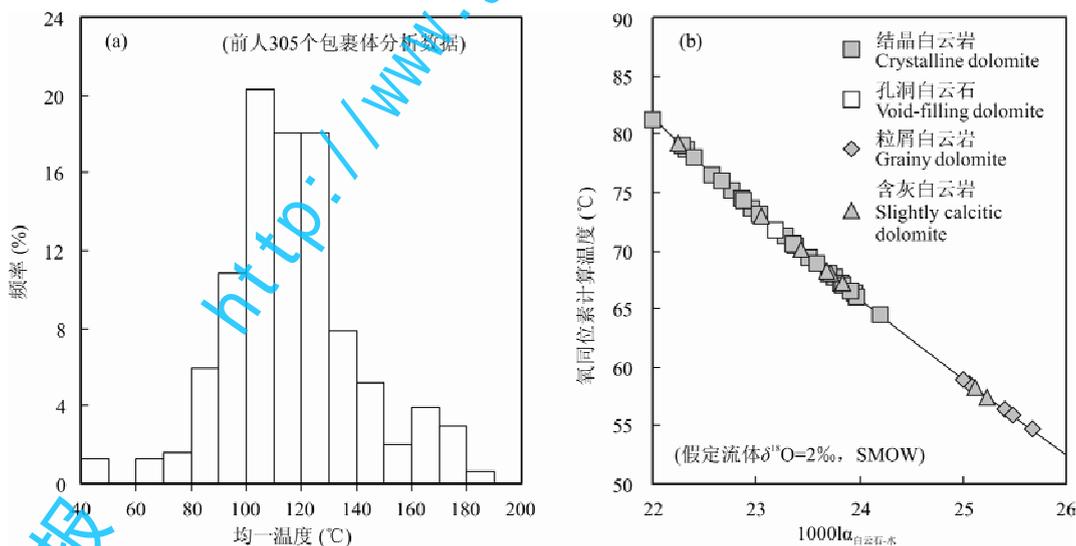


图1 川东北地区三叠系飞仙关组白云石盐水包裹体均一温度(a)和氧同位素计算温度图(b)

Fig. 1 Homogenization temperatures (a) of aqueous fluid inclusions and the calculated temperatures (b) using the dolomite-water oxygen isotope thermometry from Triassic Feixianguan Formation dolomites, northeastern Sichuan basin (a)——据穆曙光等(1994)、杨晓萍(2003)、Zhao等(2005)、刘德汉等(2006)、王一刚等(2007)、王存武(2008)、胡作维(2010);(b)——据胡作维等(2012),其中氧同位素温度分馏方程据 Vasconcelos 等(2005)

(a)——The data from Mu et al. (1994), Yang (2003), Zhao et al. (2005), Liu et al. (2006), Wang et al. (2007), Wang (2008) and Hu (2010); (b)——after Hu et al. (2012), and the oxygen isotope fractionation equation after Vasconcelos et al. (2005)

或 0.84(表 1、图 2)。然而,在 200℃ 条件以下,式(3)、式(4)和式(5)与方解石-无序白云石平衡模拟计算结果(图 2 中 b 曲线)较为接近,尤其是式(4)与方解石-无序白云石平衡模拟计算结果(图 2 中 b 曲线)几乎重合,而 Hyeong 等(2001)提出的关系式[式(3)]基本处于热力学模拟计算或者高温实验关系式计算结果的中间(图 2 中 e 曲线)。

由于川东北地区三叠系飞仙关组不同类型白云岩来自不同温度的白云化流体,因而它们对应着不同的白云化流体 Ca/Mg 值,大多数结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型)的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 0.53~2.27 范围内,少数结晶白云岩和白云石胶结物的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 1.03~5.22 范围内,具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 0.42~1.63 范围内,微晶白云岩的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 <0.32~1.17 范围内(表 1、图 2)。实际上,上述 Ca/Mg 值分布范围过于宽泛且相互重叠,但这显然与前人模拟计算、实验条件存在差异是一致的。若以式(3)的计算结果为例:大多数结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型)的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 1.63~2.27 范围内,少数结晶白云岩和白云石胶结物的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 2.68~5.22 范围内,具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 1.38~1.63 范围内,微晶白云岩的白云化流体 Ca/Mg 值主要分布在 <1.17 范围内(表 1、图 2),因而可以认为微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体具有相对小的 Ca/Mg 值,大多数结晶白云岩(包括结构类

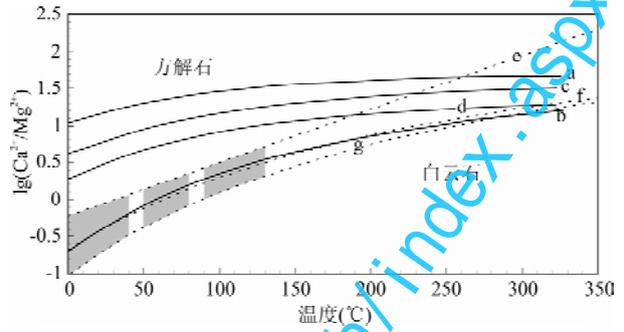


图 2 川东北地区三叠系飞仙关组中方解石-白云石平衡流体 lg(Ca²⁺/Mg²⁺)与温度的关系图

Fig. 2 Relationship between lg(Ca²⁺/Mg²⁺) and temperature in the calcite-dolomite equilibrium fluids from Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan basin

a,b,c,d 曲线—Hyeong 等(2001)根据不同来源热力学数据使用 SUPCRT 92 模拟计算获得;e,f,g 曲线—本文分别根据关系式(3)、式(4)、式(5)计算结果绘制。a,b,c,d,e 曲线的 Ca²⁺/Mg²⁺ 比为活度比,f,g 曲线的 Ca²⁺/Mg²⁺ 比为摩尔比;图中阴影区是川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的主要分布范围

a, b, c, and d curves—The calculated results from Hyeong et al. (2001) using the SUPCRT 92, based on the thermodynamic data from different references; e, f and g curves—the calculated results of the corresponding equations (e curve: equation 3; f curve: equation 4; and g curve: equation 5) from this study. Ca²⁺/Mg²⁺ ratios from the a, b, c, d and e curves are the activity ratio, Ca²⁺/Mg²⁺ ratios from the f and g curves are the molar ratio; the grey shadow regions are the main range of the dolomitizing fluids from Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan basin

似的过渡岩石类型)的白云化流体具有中等的 Ca/Mg 值,少数结晶白云岩和白云石胶结物的白云化流体具有相对大的 Ca/Mg 值。

表 1 川东北地区三叠系飞仙关组中不同温度下方解石-白云石平衡流体对应的 lg(Ca²⁺/Mg²⁺)、Ca²⁺/Mg²⁺、Mg²⁺/Ca²⁺ 计算结果

Table 1 Calculated results of lg(Ca²⁺/Mg²⁺), Ca²⁺/Mg²⁺, Mg²⁺/Ca²⁺ corresponding the different temperatures in the calcite - dolomite equilibrium fluids from Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan basin

温度(℃)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	计算
温度(K)	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15	403.15	413.15	公式
lg(Ca ²⁺ /Mg ²⁺)	-0.004	0.07	0.14	0.21	0.28	0.36	0.43	0.50	0.57	0.65	0.72	0.79	式(3)
	-0.32	-0.21	-0.11	-0.02	0.07	0.15	0.23	0.30	0.37	0.44	0.50	0.56	式(4)
	-0.61	-0.49	-0.38	-0.27	-0.17	-0.08	0.01	0.09	0.17	0.25	0.32	0.39	式(5)
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	0.99	1.17	1.38	1.63	1.93	2.27	2.68	3.17	3.74	4.42	5.22	6.16	式(3)
	0.48	0.61	0.77	0.95	1.16	1.41	1.68	2.00	2.34	2.73	3.16	3.63	式(4)
	0.25	0.32	0.42	0.53	0.67	0.84	1.03	1.24	1.50	1.78	2.10	2.46	式(5)
Mg ²⁺ /Ca ²⁺	1.01	0.85	0.72	0.61	0.52	0.44	0.37	0.32	0.27	0.23	0.19	0.16	式(3)
	2.08	1.63	1.30	1.05	0.86	0.71	0.59	0.50	0.43	0.37	0.32	0.28	式(4)
	4.08	3.09	2.39	1.87	1.49	1.20	0.98	0.80	0.67	0.56	0.48	0.41	式(5)

注:式(3)的 Ca²⁺/Mg²⁺ 比为活度比,式(4)、式(5)的 Ca²⁺/Mg²⁺ 比为摩尔比。

3 讨论

3.1 白云化流体来源

事实上,只要白云化流体分布在 Ca/Mg 值 < 1.17 (Mg/Ca 比 > 0.85) 范围内(以式(3)为例;表1、图2),川东北地区三叠系飞仙关组的白云化流体都可以沉淀形成不同类型白云岩,或者说,当川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的 Ca/Mg 值 < 1.17 (Mg/Ca 比 > 0.85) 时,更适合成为 $40\sim 130^\circ\text{C}$ 区间、甚至更高温下快速白云化(白云石沉淀)作用的流体来源。基于这一估计,哪些流体符合这一要求 (Ca/Mg 值 < 1.17 或 Mg/Ca 比 > 0.85)? Machel (2008)曾系统分析了不同流体的 Ca/Mg 值特征,认为多数典型压实流体、盆地卤水、基底卤水等地下流体因未能达到热力学要求而不能沉淀白云石,但海水或蒸发海水是完全可以的。Carmichael 等(2008)根据前人资料总结的三叠纪海水 Ca/Mg 值为 0.29 或 Mg/Ca 比为 3.45(摩尔比),该 Ca/Mg 值与 Ries (2006)总结的三叠纪海水 Ca/Mg 值类似(图3),因而 Ca/Mg 值为 0.29 的三叠纪海水显然符合在 $40\sim 130^\circ\text{C}$ 区间、甚至更高温下白云化(白云石沉淀)作用的要求,是可以作为川东北地区三叠系飞仙关组白云岩形成的白云化流体。

当然,根据上述 Ca/Mg 值的要求 (Ca/Mg 值 < 1.17),并不能说明三叠纪海水就是川东北地区三叠

系飞仙关组白云岩唯一的白云化流体来源。只要具备了 Ca/Mg 值 < 1.17 的流体,不论是海水或海源流体还是大气淡水或混合水都可能成为川东北地区三叠系飞仙关组白云岩的白云化流体。为了进一步讨论上述白云化流体的来源,本文利用 Livingstone (1963)提供的数据,计算得到现代河水的平均 Ca/Mg 值 $= 2.18$ (摩尔比),该 Ca/Mg 值也在一定程度上符合 $40\sim 130^\circ\text{C}$ 范围内白云石沉淀要求的 Ca/Mg 值 ($1.17\sim 5.22$),但从现代河水中沉淀白云石的温度要在 80°C 以上;当流体温度 $< 80^\circ\text{C}$ 时,现代河水的平均 Ca/Mg 值 $= 2.18$ (摩尔比)大于白云化流体沉淀白云石所需的 Ca/Mg 值 $= 1.93$ (活度比;流体温度 $= 70^\circ\text{C}$)(表1、图2)使得现代河水无法沉淀白云石,而且现代河水中的 Mg^{2+} 含量仅为 1.7×10^{-4} mol/L,无法为如此大规模的白云化作用提供足够的 Mg^{2+} 来源。

如果川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体是大气淡水和海水的混合流体,那么根据黄思静等(2006)提供的不同流体中锶的混合方程计算结果表明:结晶白云岩的白云化流体可以相当于 94% 的大气淡水和 6% 的海水混合,具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体可以相当于 81% 的大气淡水和 19% 的海水混合,微晶白云岩的白云化流体可以相当于 92% 的大气淡水和 8% 的海水混合(图4),也就是说,川东北地区三叠系飞仙关组不同类型白云

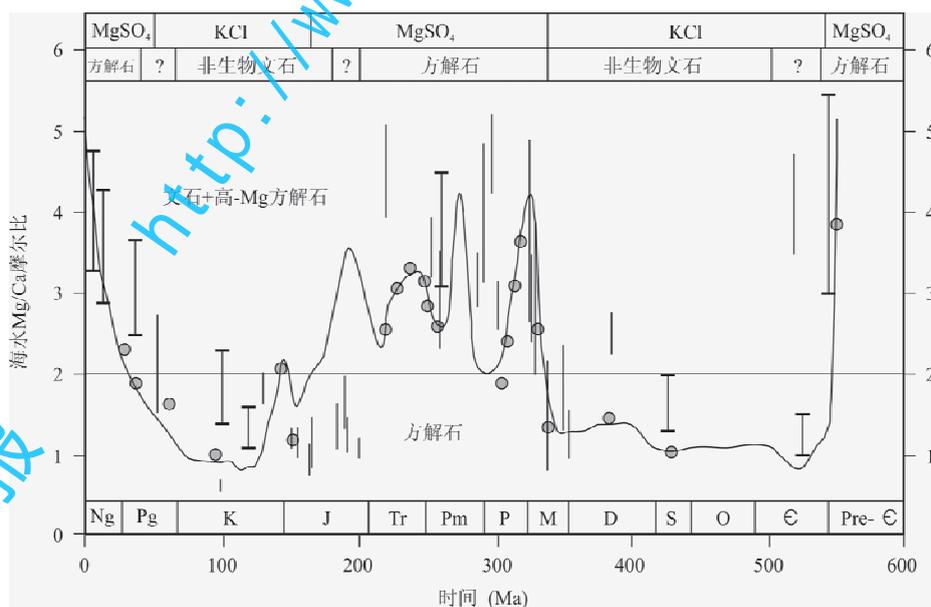


图3 显生宙以来海水 Mg/Ca 比 (Ca/Mg 值的倒数) 的长期变化图(据 Ries, 2006)

Fig. 3 Secular variation in the Mg/Ca ratio (the reciprocal of Ca/Mg ratio) of seawater throughout the Phanerozoic (after Ries, 2006)

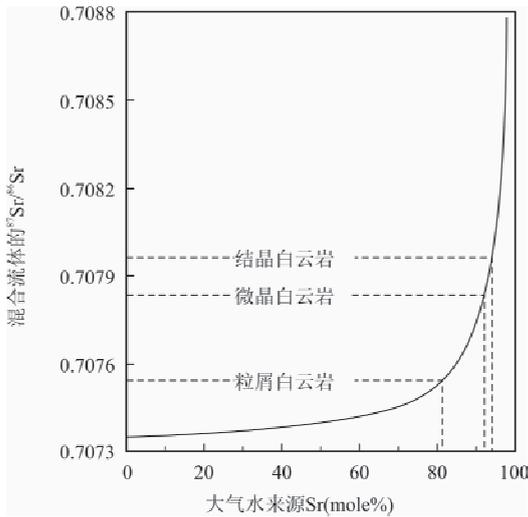


图 4 根据锶元素含量和锶同位素组成计算的川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体中大气淡水的可能比例图(据黄思静等,2006 修改)

Fig. 4 Possible proportion of meteoric water in the dolomitizing fluids from the Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan basin, based on the calculation by Sr content and Sr isotopic composition (modified from Huang et al., 2006)

图中大气水来源 Sr 的 mole% 等价于大气水所占的 mole%
The mole% of the Sr element from the meteoric water is equivalent to the mole% of the meteoric water in the figure

岩的白云化流体中可以含有大于 80% 的大气淡水。实际上,如果假定上述混合白云化流体为 80% 的现代河水+20% 的现代海水、且混合后体积不变,那么混合后流体的 Ca/Mg 值=0.218(摩尔比;现代河水和现代海水的 Ca、Mg 摩尔含量数据分别来自 Livingstone(1963)和 Mason(1966)),该值仅为现代河水 Ca/Mg 值的十分之一,远远小于白云化流体在 >30℃ 条件下沉淀白云石所需的 Ca/Mg=0.99(活度比;流体温度=30℃)(表 1、图 2),因而这些混合白云化流体都可以沉淀白云石,但如此高比例的大气淡水参与白云化作用显然会混合大量大气淡水的地球化学组成(如 Mn、Fe、¹²C、¹⁶O 等)。黄思静等(2006,2009)根据地球化学特征和包裹体均一温度等资料也认为川东北地区三叠系飞仙关组结晶白云岩的白云化流体来源可能是三叠纪海水或者与三叠纪海水有关的海源流体,微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体来源可能是与大气淡水有关的混合流体。

3.2 白云化速度

由于在不同温度条件下,白云石沉淀流体均对

应着不同的 Ca/Mg 值上限值,从图 2 总体上看,无论是哪一种方法或关系式的计算结果都基本呈现一个类似趋势:温度越高,Ca/Mg 值越大,Mg/Ca 比越小,相应的 Mg²⁺ 需求就减少;反之,温度越低,Ca/Mg 值越小,Mg/Ca 比越大,相应的 Mg²⁺ 需求就增加。以式(3)的计算结果为例,60℃ 条件下对应的 Ca/Mg 值上限为 1.63,100℃ 条件下对应的 Ca/Mg 值上限为 3.17,140℃ 条件下对应的 Ca/Mg 值上限为 6.16(表 1、图 2),即随着温度的变化(±40℃),Ca/Mg 值上限基本以 2 倍的速率增加或减小,因而随着温度的升高,方解石-白云石平衡流体中 Ca/Mg 值可以随之增加或 Mg/Ca 比随之减小(图 2)。同时,方解石-白云石平衡流体中 Ca/Mg 值的增加,也意味着白云化反应[式(2)]的平衡常数增加。在白云化反应[式(2)]的平衡常数增加和其他条件不变的情况下,白云化反应[式(2)]会进行得越彻底,Mg²⁺ 消耗越多,进而相应的白云石沉淀量也就越多,即当某一 Ca/Mg 值白云化流体在相对低温条件下可以沉淀白云石,那么具有同样 Ca/Mg 值的白云化流体在相对高温条件下肯定也可以沉淀白云石,而且后者白云石的沉淀速度显然大于前者白云石的沉淀速度;但值得注意的是:上述情况是建立在同一 Ca/Mg 值白云化流体对应多个孤立温度点的非连续过程之上,而在一个从相对低温到相对高温的连续过程中实际情况显然并非如此。当某一 Ca/Mg 值白云化流体在相对低温条件下突破白云石沉淀的动力学屏障而发生白云石沉淀作用,初始白云化流体中超过、甚至可能远超过平衡浓度所需的多余 Mg²⁺ 会被迅速消耗,从而可以快速沉淀白云石;此后白云石-方解石-流体之间处于一个动态平衡的状态:当温度下降时,白云石会发生溶解;而当温度上升时,白云石则会发生沉淀。不过,虽然已经在相对低温条件下沉淀了白云石的白云化流体仍可以伴随着温度的逐渐升高而连续沉淀白云石,但从总体上看,后来相对高温条件下白云石的沉淀速度显然要小于初始相对低温条件下白云石的沉淀速度。就川东北地区三叠系飞仙关组而言,由于不存在突然性热事件的瞬时发生(四川省地质矿产局,1991;苏立萍,2005),因而其白云化过程也是一个从相对低温到相对高温的连续过程,白云石沉淀速度也随之前快后慢。

由于川东北地区三叠系飞仙关组结晶白云岩的白云化流体来源是三叠纪海水或者与三叠纪海水有关的海源流体、微晶白云岩和具原始结构的粒屑白

云岩的白云化流体来源是与大气淡水有关的混合流体(黄思静等,2006,2009),因而结晶白云岩的白云化流体的Ca/Mg值大约在0.29附近,微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体的Ca/Mg值大约在0.218附近。假定在流体温度为30℃的条件下,以式(3)的计算结果为例:上述白云化流体都可以成为川东北地区三叠系飞仙关组白云岩的白云化流体来源,而且由于其Ca/Mg值远小于白云化流体在30℃条件下沉淀白云石所需的Ca/Mg值=0.99(活度比)(表1、图2),当白云化反应[式(2)]突破白云石沉淀的动力学屏障,在初始阶段的白云石沉淀速度会相对较快,其后这些已经沉淀了白云石的白云化流体仍然可以在埋藏过程中逐渐升高的温度下继续沉淀白云石。当然,相对初始阶段而言,后来白云化作用过程的白云石沉淀速度显得缓慢。在川东北地区三叠系飞仙关组中,形成于相对低温白云化流体(地表—近地表与大气淡水有关的混合流体)的微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩可能与低温、小Ca/Mg值下相对快速的白云石沉淀作用有关,并形成了相对细的他形白云石;形成于相对高温白云化流体(埋藏的三叠纪海水或者与三叠纪海水有关的海源流体)的结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型、白云石胶结物)可能与高温、大Ca/Mg值下相对缓慢的白云石沉淀作用有关,并形成了相对粗的自形白云石(详细显微结构描述见黄思静等(2006,2009)和胡作维(2010))。当然,白云石沉淀或者白云石生长速度并非只受到温度的影响,其他诸如溶液组成、离子含量、溶液流速、反应物表面积、反应物溶解度等也是其重要的影响因素(Sibley et al., 1987,1994;Arvidson et al., 1999),因而白云化反应[式(2)]的白云石沉淀过程显然要比我们想象的要复杂得多。

4 结论

(1)川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体的Ca/Mg值主要分布在0.25~5.22的范围内,微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩的白云化流体具有相对小的Ca/Mg值,大多数结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型)的白云化流体具有中等的Ca/Mg值,少数结晶白云岩和白云石胶结物的白云化流体具有相对大的Ca/Mg值。

(2)三叠纪海水或与之有关的海源流体、三叠纪海水与大气淡水的混合流体的Ca/Mg值都符合在40~130℃区间、甚至更高温度下白云化(白云石沉

淀)作用的要求,可以作为川东北地区三叠系飞仙关组不同类型白云岩形成的白云化流体。

(3)川东北地区三叠系飞仙关组微晶白云岩和具原始结构的粒屑白云岩可能与地表—近地表的低温、小Ca/Mg值混合流体中相对快速的白云石沉淀作用有关,并形成了相对细的他形白云石;结晶白云岩(包括结构类似的过渡岩石类型、白云石胶结物)可能与埋藏的高温、大Ca/Mg比三叠纪海水或与之有关的海源流体中相对缓慢的白云石沉淀作用有关,并形成了相对粗的自形白云石。

致谢:范明、徐二社、兰叶芳等参加了研究工作,特此致谢。

参 考 文 献

- 胡作维. 2010. 川东北地区三叠系飞仙关组白云岩的形成机制研究. 成都:成都理工大学博士学位论文, 1~142.
- 胡作维, 黄思静, 李志明, Qing Hairuo, 范明, 兰叶芳. 2012. 川东北地区三叠系飞仙关组白云化流体温度. 中国科学(D辑), 42: 印刷中.
- 黄思静, Qing Hairuo, 裴昌蓉, 胡作维, 吴素娟, 孙治雷. 2006. 川东三叠系飞仙关组白云岩铍含量、铍同位素组成与白云石化流体. 岩石学报, 22(8): 2123~2132.
- 黄思静, 佟宏鹏, 刘丽红, 胡作维, 张雪花, 郁金来, 黄可. 2009. 川东北飞仙关组白云岩的主要类型、地球化学特征和白云化机制. 岩石学报, 25(10): 2363~2372.
- 刘宝珺. 1980. 沉积岩石学. 北京:地质出版社, 212~214.
- 刘德汉, 肖贤明, 熊永强, 耿安松, 田辉, 彭平安, 申家贵, 王云鹏. 2006. 四川东部飞仙关组鲕滩气藏储层含自然硫不混溶包裹体及硫化氢成因研究. 中国科学(D辑), 36(6): 520~532.
- 罗平, 苏立萍, 罗忠, 崔京钢, 闫继红. 2006. 激光显微取样技术在川东北飞仙关组鲕粒白云岩碳氧同位素特征研究中的应用. 地球化学, 35(3): 221~226.
- 罗平, 张静, 刘伟, 宋金民, 周刚, 孙萍, 王道申. 2008. 中国海相碳酸盐岩油气储层基本特征. 地学前缘, 15(1): 36~50.
- 马永生, 蔡勋育, 李国雄. 2005. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律. 地质学报, 79(6): 858~865.
- 马永生, 蔡勋育, 赵培荣, 张学丰. 2010. 深层超深层碳酸盐岩优质储层发育机理和“三元控储”模式. 地质学报, 84(8): 1087~1094.
- 穆曙光, 周茂, 华永川. 1994. 川东北地区下三叠统飞仙关组白云岩成因类型. 天然气工业, 14(3): 23~27.
- 四川省地质矿产局. 1991. 四川省区域地质志. 北京:地质出版社, 1~730.
- 苏立萍. 2005. 川东北飞仙关组鲕粒白云岩储层发育规律及控制因素研究. 北京:中国矿业大学博士学位论文, 1~151.
- 苏立萍, 罗平, 胡社荣, 罗忠, 刘柳红, 房小荣. 2004. 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, 6(2): 182~190.
- 王存武. 2008. 川东北地区碳酸盐岩层系超压发育演化与成因机制. 武汉:中国地质大学(武汉)博士学位论文, 50.
- 王恕一, 蒋小琼, 管宏林, 鲍周杰. 2010. 川东北普光气田下三叠统飞

- 仙关组储层成岩作用研究. 石油实验地质, 32(4):366~372.
- 王维斌. 1993. 川东地区北部飞仙关组储层特征及分布. 天然气工业, 13(2):22~28.
- 王兴志, 张帆, 蒋志斌, 张金友, 曾德铭. 2008. 四川盆地东北部飞仙关组储层研究. 地学前缘, 15(1):117~122.
- 王一刚, 文应初, 洪海涛, 夏茂龙, 何颖婷, 宋蜀筠. 2007. 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, 25(6):831~839.
- 杨晓萍. 2003. 四川盆地川南志留系和川东北三叠系碳酸盐岩沉积储层研究. 北京:中国矿业大学博士后研究报告, 57, 71.
- 曾伟, 黄先平, 杨雨, 王兴志. 2007. 川东北下三叠统飞仙关组白云岩成因及分布. 西南石油大学学报, 29(1):19~22.
- 赵文智, 汪泽成, 王一刚. 2006. 四川盆地东北部飞仙关组高效气藏形成机理. 地质论评, 52(5):708~718.
- 郑荣才, 文华国, 郑超, 罗平, 李国军, 陈守春. 2009. 川东北普光气田下三叠统飞仙关组白云岩成因——来自岩石结构与 Sr 同位素和 Sr 含量的证据. 岩石学报, 25(10):2459~2468.
- Arvidson R S, MacKenzie F T. 1999. The dolomite problem: control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science*, 299: 257~288.
- Carmichael S K, Ferry J M. 2008. Formation of replacement dolomite in the Latemar carbonate buildup, dolomites, northern Italy: part 2. Origin of the dolomitizing fluid and the amount and duration of fluid flow. *American Journal of Science*, 308: 885~904.
- Carpenter A B. 1980. The chemistry of dolomite formation I: the stability of dolomite. In: Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L, ed. *Concepts and Models of Dolomitization*. Tulsa; SEPM Special Publication 28, 111~121.
- Dix G R, Sharma S, Al-Aasm I S, Coniglio M, Linnen R, Riva J F V, Achab A. 2010. Hydrothermal dolomite in the Timiskaming outlier, central Canadian Shield: proxy for Late Ordovician tectonic activity. *American Journal of Science*, 310: 405~423.
- Gaines A. 1980. Dolomitization kinetics. In: Zenger D H, Dunham J B, Ethington R L, ed. *Concepts and Models of Dolomitization*. Tulsa; SEPM Special Publication 28, 81~86.
- Hyeong K, Capuano R M. 2001. Ca/Mg of brines in Miocene/Oligocene sediments of the Texas Gulf Coast: buffering by calcite/disordered dolomite equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 3065~3080.
- Johnson J W, Oelkers E H, Helgeson H C. 1992. SUPCRT 92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, 18: 899~947.
- Land L S. 1967. Diagenesis of skeletal carbonates. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37: 914~930.
- Land L S. 1985. The origin of massive dolomite. *Journal of Geological Education*, 33: 112~125.
- Langmuir D. 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 1023~1045.
- Livingstone D A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. In: Fleischer M, ed. *Data of Geochemistry*. Reston; U. S. Geological Survey Professional Paper 440 G, 41~44.
- Machel H G. 2004. Concepts and models of dolomitization; a critical reappraisal. In: Braithwaite C J R, Rizzi G, Darke G, ed. *The Geometry and Petrogenesis of Dolomite Hydrocarbon Reservoirs*. London: Geological Society of London Special Publication 235, 7~63.
- Machel H G. 2008. The pros and cons of various dolomite models: some work, some don't. AAPG 2008 Annual Convention and Exhibition, April 20~23, San Antonio, Texas. 128.
- Mason B H. 1966. *Principles of Geochemistry* (3rd ed). New York: John Wiley and Sons Inc, 1~329.
- Prezbindowski D R, Larese R E. 1987. Experimental stretching of fluid inclusions in calcite—implications for diagenetic studies. *Geology*, 15: 333~336.
- Ries J B. 2006. Aragonitic algae in calcite seas: effect of seawater Mg/Ca ratio on algal sediment production. *Journal of Sedimentary Research*, 76: 515~523.
- Rosenberg P E, Holland H D. 1964. Calcite-dolomite-magnesite stability relations in solutions at elevated temperatures. *Science*, 145: 700~701.
- Rosenberg P E, Burt D M, Holland H D. 1967. Calcite-dolomite-magnesite stability relations in solutions: the effect of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 391~396.
- Sibley D F, Gregg J M. 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57: 967~975.
- Sibley D F, Nordeng S H, Borkowski M L. 1994. Dolomitization kinetics in hydrothermal bombs and natural settings. *Journal of Sedimentary Research*, 64: 630~637.
- Stoessel R K, Klimentidis R E, Prezbindowski D R. 1987. Dedolomitization in Na-Ca-Cl brines from 100 to 200°C at 300 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 847~855.
- Vasconcelos C, McKenzie J A, Warthmann R, Bernasconi S M. 2005. Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. *Geology*, 33: 317~320.
- Warren J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52: 1~81.
- Zhao Wenzhi, Luo Ping, Chen Gengsheng, Cao Hong, Zhang Baoming. 2005. Origin and reservoir rock characteristics of dolostones on the early Triassic Feixiangan Formation, NE Sichuan basin, China: significance for future gas exploration. *Journal of Petroleum Geology*, 28: 83~100.

Ca/Mg Ratio Estimation of the Dolomitizing Fluids in Triassic Feixianguan Formation, Northeastern Sichuan Basin

HU Zuwei¹⁾, HUANG Sijing¹⁾, LI Zhiming²⁾, HUAN Jinlai¹⁾, ZHANG Wentao²⁾, LIANG Rui¹⁾

1) *State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploitation, Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059;*

2) *Wuxi Institute of Petroleum Geology, SINOPEC Exploration & Production Research Institute, Wuxi, Jiangsu, 214151*

Abstract

Grainy dolomite and crystalline dolomite are the most important natural gas reservoir rocks of the Triassic Feixianguan Formation in the northeastern Sichuan basin, but their origins have long been the focus of research for sedimentologists and petroleum geologists. Based on the formation temperatures of different types of dolomites in the Triassic Feixianguan Formation, and the relationship between the temperatures and Ca/Mg ratios of the dolomitizing fluid, this paper obtained the main distribution pattern of Ca/Mg ratios of dolomitizing fluids. The results show that the Ca/Mg ratios of the dolomitizing fluids correspond to different types of dolomites. It is also confirmed that the Ca/Mg ratios of Triassic seawater or related sea-derived fluids, and of mixing fluids of both Triassic fluid and meteoric water are in accord with requirements of dolomitization or dolomite precipitation at temperature ranges from 40°C to 130°C, or even higher temperature. The micrite dolomite and grainy dolomite (with original texture) could be related to relatively rapid precipitation at a low temperature from the surface or near-surface mixing-fluids with low Ca/Mg ratios, and these dolomites are relatively fine and anhedral. The crystalline dolomite (including the transitional rock types with the similar texture and dolomite cement) could be related to relatively slow precipitation at high temperature from the burial Triassic seawater or related fluids with high Ca/Mg ratio, and these dolomites are relatively coarse and euhedral. The Ca/Mg ratio estimation of the dolomitizing fluids will provide some valuable basic data to the studies of the high-quality dolomite reservoirs in the Triassic Feixianguan Formation, northeastern Sichuan basin.

Key words: Ca/Mg ratio; dolomitizing fluid; Feixianguan Formation; Triassic; northeastern Sichuan basin