

川东北地区长兴组酸性气藏中硫化氢来源及成因

李开开¹,蔡春芳²,姜磊²,贺训云³,黄政⁴

(1. 中国地质大学 能源学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所 油气资源研究重点实验室, 北京 100029; 3. 中国石油杭州地质研究院 中国石油天然气集团公司碳酸盐岩储层重点实验室, 浙江 杭州 310023; 4. 中国石油 冀东油田分公司, 河北 唐山 063000)

摘要:川东北地区长兴组(P_3ch)和飞仙关组(T_1f)天然气藏中检测出的高浓度 H_2S 气体目前被认为是硫酸盐热化学还原作用(TSR)成因。然而,长兴组内并无类似于飞仙关组的膏岩层或硬石膏结核发育,因此长兴组气藏的酸化过程成疑。通过针对研究区地层古压力以及输导体系方面的探讨,并结合碳酸盐岩晶格硫酸盐(CAS)含量、同位素以及稀土微量元素分析,研究认为:①长兴组气藏中高浓度 H_2S 气体不太可能由飞仙关组酸性气藏“倒灌”形成,而是由本地地层中发生的 TSR 作用所导致;②嘉陵江组(T_2j)和黄龙组(C_2h)沉积时期蒸发卤水以及长兴组海水并非主要来源,而飞仙关组蒸发卤水的倒灌为长兴组 TSR 反应的发生提供了主要的 SO_4^{2-} 来源,并导致其内的 TSR 成因方解石具有与飞仙关组方解石相似的正 Eu 异常、高 Sr(高达 $7\,767 \times 10^{-6}$)和 Ba 含量(高达 $1\,279 \times 10^{-6}$)以及相对同时期海水较高的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值($0.707\,24 \sim 0.707\,55$);③卤水穿层流动主要发生于沉积期或成岩早期,沉积-准同生期渗透回流作用和早-中埋藏阶段差异压实作用为卤水运移的主要机制;④长兴组白云岩化过程中释放的 CAS 也可能是重要的 SO_4^{2-} 来源,并导致该层位气藏中 H_2S 及储层沥青 $\delta^{34}S$ 值较飞仙关组略有偏负。

关键词:晶格硫酸盐;差异压实;硫酸盐热化学还原反应;硫化氢;酸性气藏;长兴组;川东北地区

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Origin of H_2S in sour gas reservoirs in the Upper Permian Changxing Formation in northeastern Sichuan Basin

Li Kaikai¹, Cai Chunfang², Jiang Lei², He Xunyun³, Huang Zheng⁴

(1. Energy Resource Department, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Lab of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. Key Laboratory of Carbonate Reservoirs, PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, CNPC, Hangzhou, Zhejiang 310023, China; 4. PetroChina Jidong Oilfield Company, Tangshan, Hebei 063000, China)

Abstract: High H_2S concentrations found in gas reservoirs within the Upper Permian Changxing Fm (P_3ch) and Lower Triassic Feixianguan Fm (T_1f) are generally thought to be formed via a process known as thermochemical sulfate reduction (TSR). However, unlike the T_1f Fm, rare gypsum/anhydrite beds or anhydrite nodular were found in the P_3ch Fm. This cast doubts over the accepted model for the souring process of the P_3ch reservoirs. This study provides an analysis of palaeogeopressure and carrier system within this system using carbonate-associated sulfate (CAS), isotopes, trace and rare earth element data. Results shows that, the H_2S of high concentrations within the P_3ch reservoirs were not derived from downward migration of sour gas from the T_1f Fm, but were generated in situ through TSR; reactive sulfates were mainly derived from cross-formational brines migration from the T_1f Fm, but with insignificant contributions from the Late Permian P_3ch seawater and sulfate-rich brines within the Lower Triassic Jialingjiang Fm and Middle Carboniferous Honglong Fm formations, and the down-migration of T_1f brines may have resulted in the P_3ch TSR calcites having positive Eu anomaly, high Sr contents (up to 7 767 ppm) and Ba contents (up to 1 279 ppm) close to the T_1f TSR calcite, and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios ($0.707\,24 \sim 0.707\,55$) more radiogenic than those of the late Permian seawater; the cross-formational brine flow mainly occurred during sedimentary stage or the early stages of diagenesis, and seepage reflux during contemporaneous-penecontemporaneous stage and differential compaction flux during early-mid burial stage might serve as the main migration mechanisms; ④ CAS released during dolomitization was another possible sulfate source, which brought the $\delta^{34}S$ values of H_2S and bitumen a little lower than those of the T_1f Fm.

Key words: CAS, differential compaction, TSR, H_2S , sour gas reservoir, Changxing Formation, northeastern Sichuan Basin

收稿日期:2014-03-31; 修订日期:2014-12-20。

第一作者简介:李开开(1983—),男,讲师,碳酸盐岩储层与流体-岩石相互作用。E-mail:93445190@qq.com。

基金项目:国家杰出青年科学基金项目(41125009);国家自然科学基金青年科学基金项目(41202108)。

目前,川东北地区飞仙关组(T_1f)气藏中高浓度 H_2S 已被普遍认为是硫酸盐热化学还原作用(TSR)成因^[1-7],该套地层中发育的硬石膏层或结核的溶解为TSR反应的发生提供了充足的硫酸盐来源^[8-9]。同时,研究区部分井区(如普光1,普光2及毛坝井区等,图1)长兴组(P_3ch)天然气藏中同样检测出了高浓度的 H_2S ($>10\%$);与飞仙关组相似,如此高含量的 H_2S 应为TSR成因^[10-11]。然而问题在于,这些井区长兴期的沉积环境为开阔台地以及台地边缘礁滩相,沉积地层中并无类似于飞仙关组蒸发台地相沉积的膏岩层或硬石膏结核发育^[12-13],无法为TSR反应提供溶解硫酸盐,因此长兴组气藏中高浓度 H_2S 的来源及成因成疑。

最新的研究提出^[14],碳酸盐矿物中晶格硫酸盐(CAS)可以为TSR提供反应物来源;淋滤膏盐层的穿层卤水也有可能提供反应硫酸盐^[15],这为我们提供了新的思路。同时也有研究提出^[16-17],研究区长兴组礁滩相储集层中的油气以及 H_2S 有可能由飞仙关组“倒灌”而来。此次研究结合川东北地区断裂发育以及地层压力方面资料,分析长兴组气藏中 H_2S “倒灌”成因的可能性;并借助于同位素以及元素地球化学方法,揭示该地区长兴组高浓度 H_2S 气体的来源与成因。

1 研究区地质概况

四川盆地是我国发现含硫化氢气藏数目最多的大型含油气盆地,而且酸性气藏分布的层位众多,包括震旦系灯影组(Z_2dy)、二叠系长兴组(P_3ch)及三叠系飞仙关组(T_1f)、嘉陵江组(T_1j)和雷口坡组(T_2l)。其中飞仙关组含 H_2S 气藏主要分布于川东北地区,目前主要集中于普光、罗家寨、铁山坡、渡口河和毛坝等多个高含硫化氢大气田;长兴组酸性气藏在四川盆地并不普遍,仅局限于川东北地区为数不多的井区内(图1),其中开江-梁平海槽东侧的普光、毛坝井区尤为明显, H_2S 浓度范围为 $6.9\% \sim 15.7\%$ (表1)。

研究区长兴-飞仙关时期海平面整体上经历了先上升后下降的过程^[18]。台地边缘带区域在长兴组初期以开阔台地相沉积为主,岩性为厚层深灰、灰黑色灰岩,中上部则主要发育台地边缘礁滩相礁灰岩、云岩及砂屑白云岩。飞仙关组台地边缘带则由飞(飞仙关组)一段、飞二段的台地边缘浅滩相过渡为飞三段的局限台地相,沉积物由鲕粒、颗粒灰岩及云岩转变为灰质白云岩、泥-粉晶白云岩为主;飞四段则演变为蒸发台地相,蒸发岩较为发育。台地边缘东北侧的台地区域

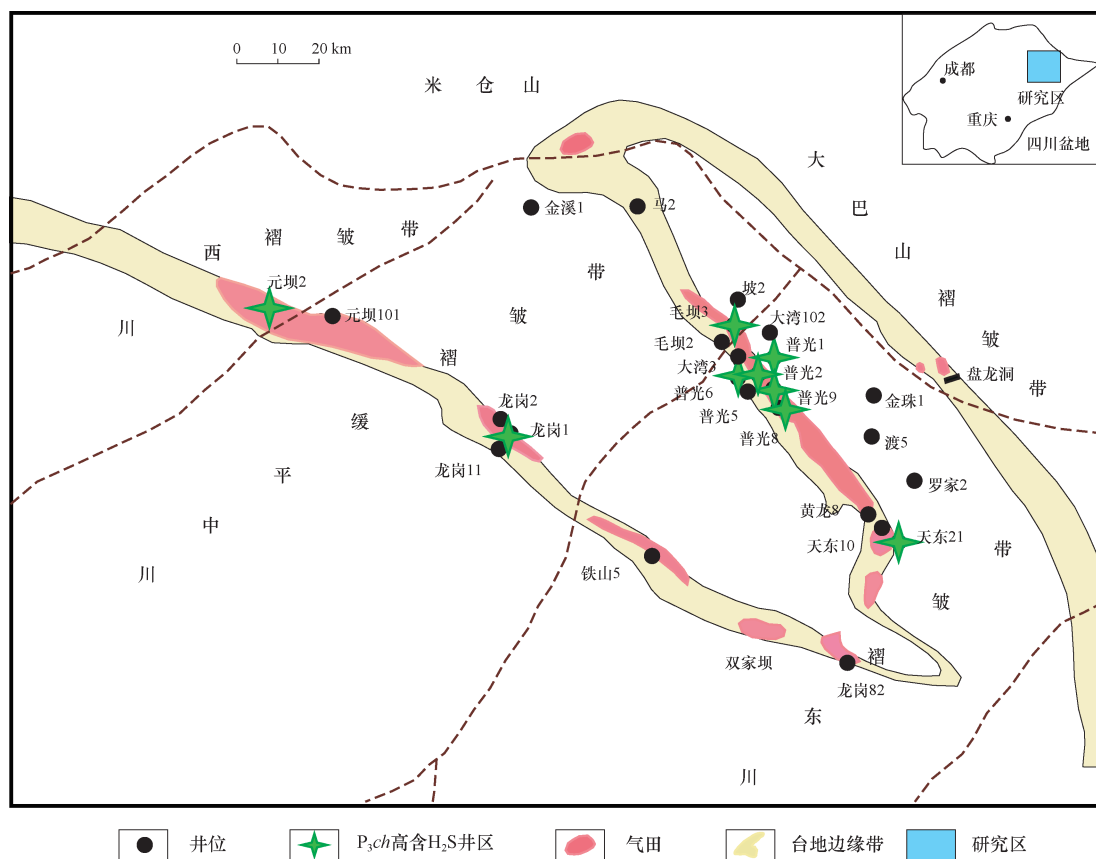


图1 川东北地区长兴组酸性气藏分布

Fig. 1 Map showing the distribution of the P_3ch sour gas reservoirs in northeastern Sichuan Basin

表 1 川东北地区长兴组酸性气藏 H₂S 浓度
Table 1 H₂S concentrations of the P₃ch sour gas
reservoirs of the northeastern Sichuan Basin

井号	深度/m	层位	H ₂ S 含量/%
普光 1	5 601.5 ~ 5 667.5	P ₃ ch	12.31
普光 2	5 237.0 ~ 5 281.6	P ₃ ch	15.70
普光 6	—	P ₃ ch	14.71
普光 8	—	P ₃ ch	6.89
普光 9	—	P ₃ ch	14.30
毛坝 3	4 609 ~ 4 630	P ₃ ch	11.26
天东 21	—	P ₃ ch	5.02
元坝 2	6 545 ~ 6 700	P ₃ ch	4.46
元坝 12	6 692 ~ 6 780	P ₃ ch	6.27

在长兴组沉积时期主要为开阔台地沉积环境,飞仙关组时期则以局限台地及蒸发台地为主,沉积物主要为泥-粉晶云岩、灰岩及膏盐为主。嘉陵江组与雷口坡组沉积环境相似,主要为潮间-潮上膏云坪相,岩性为深灰-灰色白云岩与灰岩、泥质灰岩和膏盐层互层。

2 样品与实验方法

研究选取川东北盘龙洞剖面长兴组 4 块白云岩和 1 块灰岩样品进行晶格硫酸盐含量(CAS)提取和分析。礁灰岩 CAS 提取流程采用前人报道的方法^[19-20],基本步骤在此不作详述。对于白云岩而言,考虑到灰质残余的影响,本次研究首先进行如下前处理操作:称取 60 g 白云岩样品,粉碎至 200 目,分置于多个样品烧杯中,并分别加入过量 0.5 mol/L 的亚沸蒸馏醋酸,室温下反应 4 h 并不时搅拌以除去样品中灰质成分^[21];静置,倒掉上部清液;用去离子水反复清洗反应残余物,烘干称量,并利用所报道的晶格硫酸盐提取流程进行剩余操作。

成岩流体的运移及混合将导致流体的元素和同位素地球化学发生变化^[22-23],因此分析 TSR 成因矿物的矿化流体性质和来源有助于 H₂S 成因方面的探讨。本次研究选取渡口河、罗家寨、铁山坡及龙岗等富含 H₂S 井区岩心样品,利用牙钻钻取晚期缝洞充填碳酸盐单矿物,进行稀土微量元素及 C、O、Sr 同位素分析。微量元素测试利用德国 Finnigan-MAT 公司生产的扇型磁场电感耦合等离子体质谱仪完成;⁸⁷Sr/⁸⁶Sr,δ¹³C 和 δ¹⁸O 测试分别利用 MAT 262 同位素质谱计多接收器和 MAT 253 同位素质谱仪进行。所有测试均在中国科学院地质与地球物理研究所进行。

3 分析结果

3.1 晶格硫酸盐含量

分析结果显示(表 2),长兴组粉-细晶白云岩样

表 2 川东北地区盘龙洞剖面长兴组灰岩和白云岩晶格硫酸盐含量

Table 2 CAS contents of bulk limestone and dolomite
from the P₃ch Fm on Panlongdong section
in northeastern Sichuan Basin

样品号	层位	岩性	SO ₄ ²⁻ 含量/10 ⁻⁶
盘龙洞-10	P ₃ ch	浅灰色粉晶云岩	218.3
盘龙洞-33	P ₃ ch	灰色粉晶云岩	90.1
盘龙洞-40	P ₃ ch	灰色细晶云岩	202.2
盘龙洞-62	P ₃ ch	浅灰色粉晶云岩	262.9
盘龙洞-13	P ₃ ch	灰色生屑灰岩	1 034.5

品 CAS 含量范围为(90 ~ 263) × 10⁻⁶(样品数 $n = 4$),平均为 193 × 10⁻⁶;生物灰岩 CAS 含量为 1 035 × 10⁻⁶,略低于前人针对浙江长兴煤山剖面同时期灰岩所测得的含量数据(高达 2 304 × 10⁻⁶^[24-25]),数据差异可能反映研究区复杂成岩作用的改造^[26]。而灰岩和白云岩晶格硫酸盐含量具有明显差异,显然灰岩向白云岩转化过程中 CAS 含量发生了重大变化。那么白云岩化作用所释放的硫酸盐将可能为成岩后期 TSR 的发生提供反应物。同时,碳酸盐岩的溶解也有潜力成为反应硫酸盐的重要来源。

3.2 矿物稀土微量元素组成特征

缝洞充填方解石微量元素组成结果显示,长兴组组方解石矿物 Sr 含量介于(198 ~ 7 767) × 10⁻⁶,平均为 2 341 × 10⁻⁶(样品数 $n = 6$,表 3),半数样品($n = 3$)Sr 含量相较于碳酸盐岩围岩[(889 ~ 994) × 10⁻⁶^[26-27]]明显偏高。飞仙关组缝洞充填方解石同样具有高 Sr 含量特征[(835 ~ 22 632) × 10⁻⁶,平均 7 512 × 10⁻⁶^[28]],但普遍相对于长兴组方解石较高。除此之外,两套储层中 TSR 方解石均具有较高的 Ba 含量(高达 10 578 × 10⁻⁶,表 3),且 Sr、Ba、Eu 之间具有正相关关系(图 2),显示两者成岩流体具有亲缘关系。

长兴组与飞仙关组自生方解石稀土配分曲线形态非常相似,均为右斜式,且均表现出明显的正铕异常(δEu 值介于 1.06 ~ 58.80,大于 1.05,图 3),表明飞仙关组和长兴组方解石沉淀流体性质具有相似性。然而二者特征略有差别,飞仙关组内样品多数具有正铕异常特征(图 3b),而在长兴组内近半样品并不具有该特征(图 3a)。

3.3 矿物 δ¹³C,δ¹⁸O 及 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 特征

长兴组晚成岩期方解石矿物样品 δ¹³C 值介于 -14.1‰ ~ 3.0‰(PDB)(样品数 $n = 7$,表 3),多数($n = 5$)相对碳酸盐岩全岩和晚二叠世长兴时期海水碳同位素值[-1.0‰ ~ 4.9‰(PDB)^[29-31]]偏负,严重亏损的碳同位素特征显然并非受控于沉积期

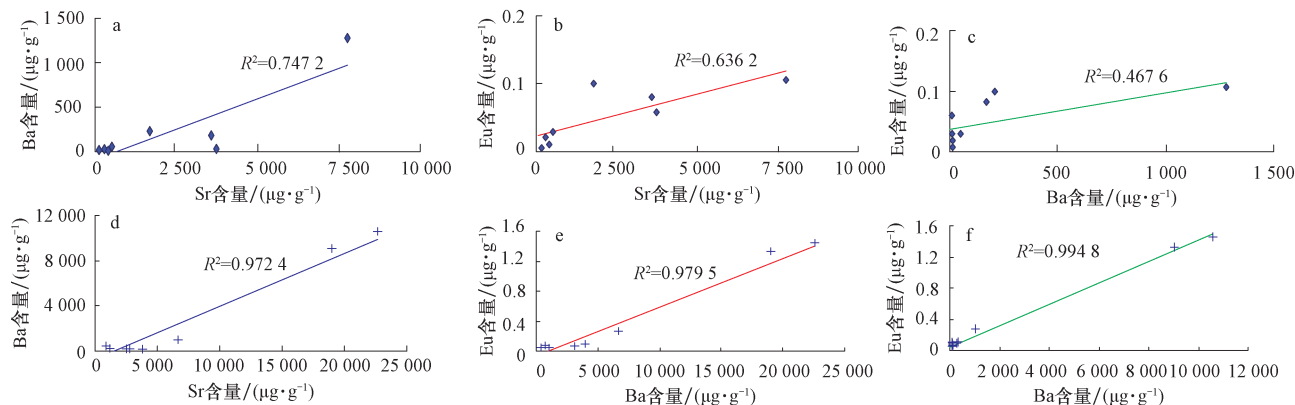


图2 川东北地区 TSR 方解石样品 Sr,Ba,Eu 相关关系

Fig. 2 Cross plots showing relationships of Sr,Ba and Eu for TSR calcite samples in northeastern Sichuan Basin

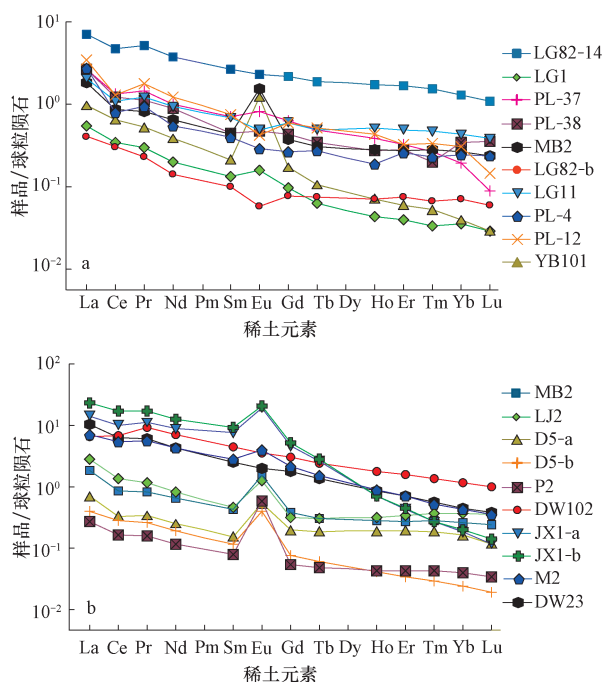
a,b,c. P_3ch 样品特征;d,e,f. T_{1f} 样品特征

图3 川东北地区 TSR 方解石稀土元素配分曲线

Fig. 3 Rare earth element pattern curves of (a) the TSR-calcite samples from the P_3ch reservoirs, and (b) the TSR-calcite samples from the T_{1f} reservoirs in northeastern Sichuan Basin

a. 长兴组;b. 飞仙关组

海水,而应为有机质氧化作用所产生的有机碳并入的结果^[11,22]。同时这些样品还具有略偏负的氧同位素特征 $[-5.4\text{‰} \sim -9.0\text{‰} \text{ (PDB)}]$ 。与长兴组相似,部分飞仙关组晚成岩期方解石矿物样品同样具有低 $\delta^{13}C$ 值特征[低至 $-18.9\text{‰} \text{ (PDB)}$,表3]。我们的前期研究显示^[28],该类型方解石还具有较高的流体包裹体温度,范围为 $113 \sim 205.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,多数介于 $140 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。高温、低 $\delta^{13}C$ 值特征方解石与所报道的典型 TSR 成因方解石相似^[11,23],指示其为 TSR 作用的产物。

矿物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分析结果显示(表3;图4),长兴组

TSR 方解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.70724 \sim 0.70755$,部分数值高于同时期海水值($0.7068 \sim 0.7073$ ^[32]),但与飞仙关组海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值相近。飞仙关组 TSR 方解石具有与同时期海水相近的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征^[33],范围为 $0.70745 \sim 0.70762$ 。显然,部分长兴组 TSR 成因方解石与飞仙关组成因方解石具有相似的矿化流体来源。

3.4 气藏 H_2S 及沥青 $\delta^{34}\text{S}$ 特征

对比不同层位气藏 H_2S 和储层沥青的硫同位素特征有助于分析 H_2S 的来源。鉴于这方面数据已有大量文献报道,本次研究通过收集和整理前人数据并对其进行分析和探讨。长兴组气藏 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $4.1\text{‰} \sim 11.3\text{‰}$ ^[5,15,34-35],总体接近但略低于飞仙关组 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($3.3\text{‰} \sim 13.7\text{‰}$)。长兴组储层沥青具有高硫含量特征($6.6\text{‰} \sim 12.5\text{‰}$,表4); $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $15.0\text{‰} \sim 16.2\text{‰}$,接近但略低于飞仙关组储层沥青的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($13.4\text{‰} \sim 22.1\text{‰}$)^[5,15,36]。TSR 成因 H_2S 的并入可能是两套储层中沥青均具有高含硫特征的主要成因^[15,37],并导致沥青硫同位素值相近。

4 讨论

4.1 长兴组酸性气藏中 H_2S “倒灌”成因的可能性

关于长兴组气藏中高浓度 H_2S 的来源,部分学者认为液态烃类初次运移首先进入飞仙关组储层,埋藏增温阶段伴随着液态烃裂解及体积膨胀,烃类和非烃类气体(包括 H_2S)将“倒灌”进入下覆长兴组储层^[16-17],从而形成现今长兴组内的酸性气藏。然而本研究认为,该模式可能存在运移动力驱动以及输导体系方面的问题。

1) 地层古压力状况

假设上述论断成立,那么油气“倒灌”时间应发生

表 3 川东北地区长兴组和飞仙关组成岩矿物微量元素含量与 C、O、Sr 同位素比值

Table 3 Trace elements contents, and C、O and Sr isotopic compositions of diagenetic minerals in the P₃ch and T₁f reservoirs in northeastern Sichuan Basin

样品编号	层位	深度/m	样品描述	微量元素含量/10 ⁻⁶			$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
				Sr	Ba	Eu			
龙岗 001-2	P ₃ ch	6 606.8	孔洞充填方解石	421.12	3.93	0.01	3.00	-8.48	0.707 38
龙岗 11	P ₃ ch	6 066.6	孔洞充填方解石	517.01	47.73	0.03	2.83	-5.72	0.707 25
龙岗 82-a	P ₃ ch	4 239.0	孔洞充填方解石	1 677.69	220.53	0.10	-1.01	-8.30	0.707 53
龙岗 82-b	P ₃ ch	4 235.0	孔洞充填方解石	197.79	4.49	0	-9.68	-9.02	0.707 55
毛坝 2	P ₃ ch	6 961.3	孔洞充填方解石	7 767.30	1 279.31	0.11	—	—	0.707 24
毛坝 3-a	P ₃ ch	4 340.6	孔洞充填方解石	—	—	—	-14.08	-5.96	—
毛坝 3-b	P ₃ ch	4 414.4	孔洞充填方解石	—	—	—	-10.25	-5.42	—
元坝 101	P ₃ ch	6 904.5	裂缝充填方解石	3 463.60	144.80	0.08	1.49	-6.60	0.707 54
渡 5-a	T ₁ f	4 793.0	孔洞充填方解石	927.82	116.12	0.037	-16.48	-8.59	0.707 53
渡 5-b	T ₁ f	—	孔洞充填方解石	2 563.80	120.086	0.028	—	—	—
大湾 3	T ₁ f	4 735.1	裂缝充填方解石	3 773.14	92.73	0.09	1.55	-6.75	0.707 54
大湾 102	T ₁ f	4 818.2	孔洞充填白云石	—	—	—	-0.64	-8.73	0.707 617
金溪 1-a	T ₁ f	—	裂缝充填方解石	19 025.00	9 047.93	1.33	-0.21	-8.53	0.707 45
金溪 1-b	T ₁ f	—	裂缝充填方解石	22 632.00	10 578.00	1.45	-0.26	-8.43	0.707 45
罗家 2	T ₁ f	3 267.4	孔洞充填方解石	835.53	286.72	0.09	-13.52	-8.22	0.707 59
坡 2	T ₁ f	—	孔洞充填方解石	2 829.70	158.05	0.05	-18.87	-8.27	0.707 50

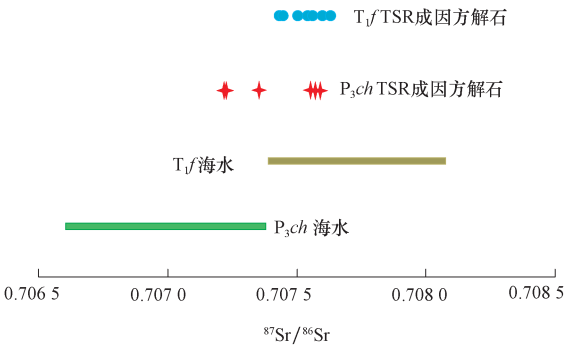


图 4 川东北地区长兴组和飞仙关组 TSR 方解石与各时期海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值对比

Fig. 4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of TSR-calcites of the P₃ch and T₁f reservoirs in comparison with P₃ch and T₁f seawater in northeastern Sichuan Basin

表 4 川东北地区长兴组酸性气藏中储层沥青与 H₂S 的硫同位素值特征

Table 4 $\delta^{34}\text{S}$ values of solid bitumen and H₂S from the P₃ch sour gas reservoirs in northeastern Sichuan Basin

井号	深度/m	层位	类别	S 含量/%	$\delta^{34}\text{S}\text{‰}$	参考文献
普光 6	5 339.0	P ₃ ch	储层沥青	6.62	16.18	[15]
毛坝 3	4 358.0	P ₃ ch	储层沥青	11.35	15.02	[15]
毛坝 3	4 379.0	P ₃ ch	储层沥青	12.53	14.82	[15]
黄龙 8	3 628.0	P ₃ ch	H ₂ S	—	11.31	[35]
普光 5	5 141.0 ~ 5 243.8	P ₃ ch	H ₂ S	—	11.17	[36]
毛坝 3	4 609.0 ~ 4 630.0	P ₃ ch	H ₂ S	—	4.11	[15]

于飞仙关组的超压阶段,即燕山中-晚期液态烃热裂解(H₂S 大量产生)及构造挤压增压阶段,这是由于只有在飞仙关组相对长兴组有过剩压力的情况下酸性天然气的“倒灌”才能持续不断的发生。那么这种压力状况是否客观存在呢?前人基于普光井区流体包裹体古压力恢复方法对长兴组-飞仙关组古压力进行了模拟^[38],结果显示,飞仙关组超压启动及发育时间明显滞后于长兴组。尽管该模拟方法还存在一些不确定性,如精确流体包裹体成分的获取、包裹体气液比的采集以及软件本身的缺陷等,然而模拟结果还是呈现出两套地层流体压力随时间演化历程总体相近的特征。显然,在同一地质历史时期内,地层压力状况并不支持酸性天然气“倒灌”。另外,若仅飞仙关组发生了 TSR,它所产生的流体体积和岩石体积变化将引起极大的压力响应^[39],这也与两套地层相似的古压力变化趋势不符。

2) 输导体系发育状况

结合研究区埋藏-热历史曲线来看^[18],限于 TSR 反应发生的起始温度(120~140℃^[22,40]),高浓度 H₂S 的产生时间应在中侏罗世之后,埋深在近 5 000 m 以下。此时长兴组-飞仙关组储层的孔渗条件遭到压实及胶结作用的强烈破坏,孔隙度仅为 2%~5%^[41-42],长兴组储层则因不发育有机酸溶蚀作用(无烃类充注的假设前提)可能会更低。因此,很难想象在该时期仅仅依靠储层低孔渗输导性能实现数百米的油气“倒灌”。断裂的发育将有可能提供有利的输导体系,然而研究显示^[43],燕山期的构造活动主要在浅层沿膏盐层

滑脱面发育叠瓦式冲断构造,并未与印支期发育的正断层沟通。显然,印支期断裂发育后并未受燕山期构造运动活化,而是处于封闭状态。同时对于封闭的断层仅需极少量液态就可以使其压力平衡,难以维系流体大规模持续流动^[44]。因此,飞仙关组气藏中 H_2S 大量产生时并未有良好的断裂系统沟通上下两套储层,“倒灌”难以实现。

4.2 长兴组 TSR 作用及其所需硫酸盐的来源

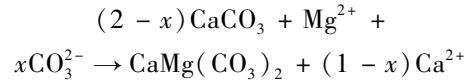
通过前文论证,长兴组气藏中高浓度 H_2S 并非来源于飞仙关组。鉴于其他相邻层系气藏中 H_2S 浓度远低于长兴组^[35],长兴组内的 H_2S 有可能在本地地层中产生并封存。二叠纪末期存在明显的大洋缺氧环境^[45-47],将导致海水中富集 H_2S ,经埋藏封存后可能富集成藏;然而所产生的 H_2S 及其伴生产物硫化物严重负偏的硫同位素特征(细菌硫酸盐还原作用成因)^[46]也与现今气藏中 H_2S 相差甚远(表4)。因此, P_3ch 气藏中 H_2S 应为成岩过程中 TSR 反应的产物,关键在于反应所需的硫酸盐来源。前人研究表明^[48],除石膏或硬石膏溶解外,海水以及蒸发性卤水均能提供反应性硫酸盐。对于研究区而言,碳酸盐岩晶格硫酸盐以及其他层位富硫酸盐卤水是 TSR 反应所需 SO_4^{2-} 的潜在来源^[15]。本研究即从这两方面进行探讨。

1) 碳酸盐岩晶格硫酸盐

长兴组礁滩相储集空间以次生溶孔(晶间溶孔、粒内溶孔和超大溶孔等)为主^[49-50]。显然,碳酸盐岩的溶解有利于晶格硫酸盐的释放,关键在于其释放量是否足以参与 TSR 反应并生成现今高浓度的 H_2S 。研究以普光井区为例,假设现今孔隙度的 80% 为溶蚀作用的贡献^[51],对长兴组灰岩和白云岩溶解释放的 CAS 量进行估算。结果显示(表5),白云岩与灰岩溶解释放晶格硫酸盐量(1.3×10^9 mol 和 1.8×10^9 mol)均远小于 H_2S 实际地质储量(CAS 参与 TSR 反应将产生等摩尔的 H_2S)。显然,由碳酸盐岩矿物溶解释放 CAS 难以

提供足量的反应 SO_4^{2-} ,如果将开放的大气淡水环境下 CAS 的流失考虑在内,其量将更少。

同时,实验数据显示(表1),白云岩 CAS 含量远小于灰岩,因此白云岩化过程中将向孔隙水中释放相当量的 SO_4^{2-} 。白云岩化作用可能按下面的反应发生的^[52-53]:



($0 \leq x \leq 1$,封闭体系下取值0,开放体系下取值1)(1)

那么硫酸盐的释放量将是 $(2-x)$ mol $CaCO_3$ 与 1 mol $CaMg(CO_3)_2$ 所含晶格硫酸盐的差值,结合普光地区实际区域地质资料,计算出白云岩化过程将产生 $(0.5 \sim 1.3) \times 10^{11}$ mol 硫酸盐。我们先期的研究成果表明^[29],川东北地区封闭体系白云岩化作用控制了长兴组-飞仙关组白云岩的形成,并提供了岩石矿物学、锶同位素以及碳同位素组成等多方面证据。因此普光井区白云岩化作用过程中向孔隙水中释放并保存的晶格硫酸盐量将达到 1.3×10^{11} mol,该值接近但略小于 H_2S 实际地质储量计算值(表5)。因此本研究认为,灰岩白云岩化过程释放的晶格硫酸盐可以为 TSR 反应提供重要的 SO_4^{2-} 来源。

2) 其他层位富硫酸盐卤水

钻井资料显示,石炭系黄龙组、三叠系飞仙关组和嘉陵江组中均发育硬石膏层或结核,因此理论上这些地层卤水具有为长兴组输送硫酸盐的潜力。然而,本次研究认为黄龙组和嘉陵江组卤水来源可能性不大,证据如下:①晚石炭世(黄龙组沉积期)海水 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 范围为 $0.7082 \sim 0.7084$ ^[56],远高于长兴组储层缝洞充填方解石矿物($0.7072 \sim 0.7078$);②嘉陵江组硬石膏层 $\delta^{34}S$ 值($26.0\% \sim 35.5\%$)及所赋存的 H_2S 的 $\delta^{34}S$ 值(平均为 24% ^[35])均远高于长兴组 H_2S 的 $\delta^{34}S$ 值($4.1\% \sim 11.3\%$)。

同时,长兴组和飞仙关组具有相似的地层水化学以及成岩历史^[57-58],预示长兴组 TSR 反应硫酸盐可能来源于飞仙关组卤水。由于卤水的倒灌与混合必然导

表5 川东北地区普光井区 P_3ch 碳酸盐(CAS)岩晶格硫酸盐量的计算及结果对比

Table 5 Comparison of the calculated CAS amounts released from the carbonate rocks from the P_3ch reservoirs in northeastern Sichuan Basin

类别	计算公式	计算结果	参数取值
白云岩溶解释放 CAS 量(Q_1)	$Q_1 = \text{气藏圈闭面积}(s) \times \text{白云岩厚度}(h_1) \times \text{白云岩密度}(\rho_1) \times \text{白云岩溶解比例}(\Phi_1 \times 80\%) \times \text{白云石 CAS 含量}(C_{CAS}) / SO_4^{2-} \text{ 质量分数}$	$S = 45.6 \times 10^6 \text{ m}^2$ ^[18] ; $h_1 = 100 \text{ m}, h_2 = 100 \text{ m}$ ^[54] ;	$Q_1 = 1.3 \times 10^9 \text{ mol}$
灰岩溶解释放 CAS 量(Q_2)	$Q_2 = \text{气藏圈闭面积}(s) \times \text{灰岩厚度}(h_2) \times \text{灰岩密度}(\rho_2) \times \text{灰岩溶解比例}(\Phi_2 \times 80\%) \times \text{方解石 CAS 含量}(C_{CAS'}) / SO_4^{2-} \text{ 质量分数}$	$\Phi_1 = 6.3\%, \Phi_2 = 1.7\%$ ^[55] ; $R = C_{CAS} - C_{CAS'} = 841 \times 10^{-6}$	$Q_2 = 1.8 \times 10^9 \text{ mol}$
白云岩化过程释放 CAS 量(Q_3)	$Q_3 = \text{气藏圈闭面积}(s) \times \text{白云岩厚度}(h_1) \times \text{白云岩密度}(\rho_1) \times \text{白云岩化过程晶格硫酸盐释放率}(R) / SO_4^{2-} \text{ 质量分数}$	$G_{\text{gas}} = 1.367 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[6,55] ; $C_{H_2S} = 10.7\%$ (平均值)	$Q_3 = 1.3 \times 10^{11} \text{ mol}$
H_2S 实际地质储量(G_{H_2S})	$G_{H_2S} = \text{天然气探明地质储量}(G_{\text{gas}}) \times H_2S \text{ 浓度}(C_{H_2S}) / \text{摩尔体积}(V_m)$	$V_m \approx V_A = 22.4 \text{ mol/L}$	$G_{H_2S} = 6.5 \times 10^{11} \text{ mol}$

致长兴组成岩流体性质发生改变,因此本研究从成岩矿物地球化学特征角度着手提供以下证据:

① 部分长兴组 TSR 方解石样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 高于同时期海水值,但处于飞仙关期海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 范围内(图4),预示长兴组 TSR 方解石的形成与飞仙关组卤水关系密切。

② 与飞仙关组相似,长兴组 TSR 方解石具有典型的正 Eu 异常以及富 Sr、Ba 特征(图3;表3),且 Sr、Ba、Eu 三者呈正相关关系(图2)。由于 TSR 方解石均一温度($<205.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)并不比研究区 P_3ch 所经历的最高温度高,因此含钙矿物中上述元素的富集并非来源于热液流体对斜长石的淋滤。本次研究认为,在 TSR 作用阶段的强还原环境下(高浓度 H_2S),富 Sr、Ba 和 Eu 的硬石膏以及天青石矿物的溶解将向孔隙流体中释放二价金属离子^[59-60],并最终替代 Ca^{2+} 进入方解石晶格中(Eu^{2+} 与 Sr^{2+} 具有相同的电价、相似的离子半径和地球化学特征^[61]),导致 TSR 方解石中 Sr、Ba 和 Eu 呈现出的正相关关系。

因此,飞仙关组富硫酸盐卤水穿层流动进入到下覆长兴组储层孔隙中,并与烃类在合适的温度条件下发生 TSR 反应,产生的 H_2S 具有与飞仙关组 H_2S 相近的 $\delta^{34}\text{S}$ 值; H_2S 的并入导致长兴组储层沥青具有与飞仙关组相似的硫同位素组成特征。

4.3 长兴组中 TSR 反应硫酸盐的供应模式

考虑到长兴组酸性气藏中 H_2S 的高浓度(表1),由飞仙关组提供的 TSR 反应所需硫酸盐必须是足量的,同时必须具备有利的流体运移动力与输导体系。而深埋藏阶段岩石孔隙往往仅封存少量的地层卤水^[62-63],且该时期地层压力状况、断裂的活动以及孔渗特征均不利于流体的大规模运移,因此,卤水的穿层流动不太可能发生于深埋藏阶段。本研究提出,飞仙关组沉积-准同生时期,蒸发台地或潟湖区咸化卤水发生回流进入邻区以及下伏长兴组台缘礁滩相带,与本地地层水混合;早-中期埋藏阶段,飞仙关组台缘带颗粒岩与台内含膏岩层的岩性差异^[64]将引发差异压实作用,后者发生较大形变并排出大量富含硫酸盐的孔隙水,高部位台缘孔渗带成为卤水混合区与排泄区(图5)。

分析认为,该模式具有合理性:①沉积期流体密度差能够为流体流动提供动力,埋藏期差异压实作用也为穿层流动提供有利的压力条件;②在这两个时期内台缘礁滩相带沉积物或岩石具有良好的孔渗性,有利于流体的侧向运移;③沉积期卤水回流及压实排出水量充足^[65-66],能够为长兴组储层中 TSR 的发生提供主要 SO_4^{2-} 来源。同时,众多研究表明^[41,57,67],长兴组

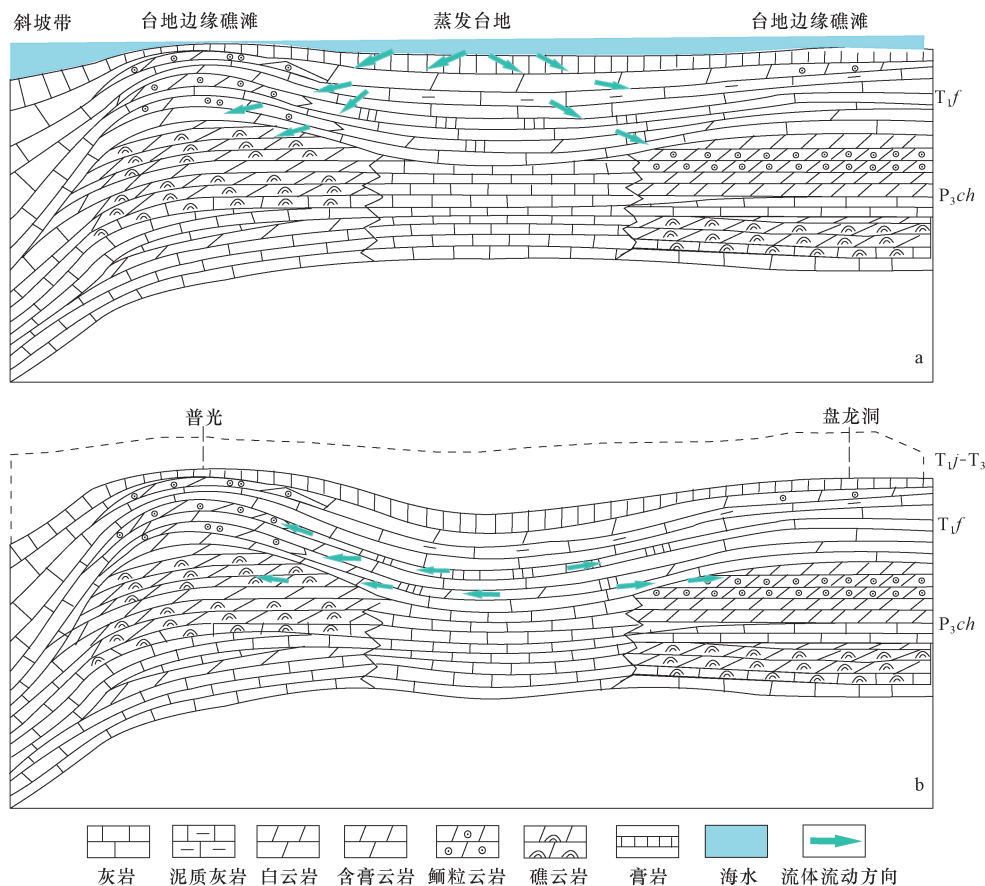


图5 川东北地区长兴组和飞仙关组蒸发性卤水穿层流动模式

Fig. 5 Maps showing cross-formational flow model of evaporative brines from the T_{1f} Fm in northeastern Sichuan Basin

a. 沉积-准同生期; b. 埋藏期

台地边缘相带发育的礁云岩、砂屑云岩以及结晶云岩可能形成于早-中成岩阶段,这体现于白云石晶体往往被固体沥青包裹或覆盖。有意思的是,这些白云岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值(0.707 49~0.707 86)相对同时期海水较高,但与飞仙关组海水相近^[28],由此表明,大规模的成岩流体流动很有可能发生于较早的成岩时期,来源于飞仙关组的富 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 卤水倒灌进入长兴组中,并引发一系列成岩效应。

需强调的是,受限于实际资料以及目前的研究程度,我们还不能提供来自飞仙关组硫酸盐确切的量化数据,难以确定仅穿层卤水是否足以生成现今高浓度的 H_2S 。从目前的分析数据来看,长兴组 TSR 成因方解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 既具有 T_{f} 卤水特征,又有本地地层水的特征(图4),显示后者来源应有一定贡献。相关证据还体现在:①长兴组 TSR 方解石 Sr, Ba 含量相对 T_{f} 组略偏低(表3);②Eu 异常特征在一些方解石中并未出现(图3);③Sr, Ba, Eu 三者之间的相关系数较 T_{f} 偏低。此外,长兴组中 H_2S 和固体沥青硫同位素组成与 T_{f} 组相似但总体略偏低,指示了本地地层中白云岩化过程中释放的晶格硫酸盐的贡献,这需要晶格硫酸盐硫同位素数据的支持,进一步的研究尚需要开展。

5 结论

1) 燕山中-晚期液态烃热裂解(H_2S 大量生成)及构造挤压增压阶段,川东北地区飞仙关组与长兴组地层压力以及输导体系发育状况并不支持长兴组酸性气藏中 H_2S 由飞仙关组“倒灌”而来。

2) 长兴组酸性气藏中高浓度的 H_2S 应由该层系发生的 TSR 产生。TSR 反应所需硫酸盐并非主要来源于黄龙组和嘉陵江组富硫酸盐卤水,而是来源于飞仙关组蒸发性卤水以及长兴组白云岩化过程中释放的晶格硫酸盐。

3) 飞仙关组卤水的运移主要发生于沉积期或成岩早期,可能以两种途径发生:蒸发台地或潟湖区在飞仙关沉积-准同生时期的卤水回流,以及早-中期埋藏阶段的差异压实流。

4) 来源于飞仙关组富 SO_4^{2-} 和 Mg^{2+} 地层卤水进入到长兴组地层中,并发生混合作用,由此导致后者成岩流体性质发生改变,最终使得 TSR 成因矿物地球化学特征具有明显的飞仙关组色彩,如富 Sr, Ba 及 Eu 以及高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 特征。

参 考 文 献

- [1] 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[J]. Chemical Geology, 2003, 202(1-2): 39-57.
- [2] Cai C F, Xie Z Y, Worden R H, et al. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H_2S concentrations[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(10): 1265-1279.
- [3] 蔡勋育, 朱扬明, 黄仁春. 普光气田沥青地球化学特征及成因[J]. 石油与天然气地质, 2006, 27(3): 340-347.
Cai Xunyu, Zhu Yangming, Huang Renchun. Geochemical behaviors and origin of reservoir bitumen in Puguang gas pool[J]. Oil & Gas Geology, 2006, 27(3): 340-347.
- [4] 张水昌, 朱光有, 梁英波. 四川盆地普光大型气田 H_2S 及优质储层形成机理探讨[J]. 地质论评, 2006, 52(2): 230-235.
Zhang Shuichang, Zhu Guangyou, Liang Yingbo. Probe into formation mechanism of H_2S and high-quality reservoirs of Puguang Large Gas Field in Sichuan Basin-The new cognition after reading Professor Ma YS Paper "Discovery of the large-scale gas field in the Sichuan Basin and its enlightenment for hydrocarbon prospecting" [J]. Geological Review, 2006, 52(2): 230-235.
- [5] 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[J]. 中国科学(D), 地球科学, 2005, 35(11): 1037-1046.
Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H_2S contents within the Feixianguan Formation of the NE Sichuan Basin, southwestern China[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2005, 35(11): 1037-1046.
- [6] 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[J]. 科学通报, 2007a, 52(S1): 136-141.
Ma Yongsheng, Guo Tonglou, Zhu Guangyou, et al. Simulated experiment evidences of the corrosion and reform actions of H_2S to carbonate reservoirs: an example of Feixianguan Formation, east Sichuan [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(S1): 136-141.
- [7] Hao F, Guo T L, Zhu Y M, et al. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China [J]. AAPG Bulletin, 2008, 92(5): 611-637.
- [8] 王一刚, 窦立荣, 文应初, 等. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组高含硫气藏 H_2S 成因研究[J]. 地球化学, 2002, 21(6): 517-524.
Wang Yigang, Dou Lirong, Wen Yingchu, et al. Origin of Triassic Feixianguan Formation gas pools in NE Sichuan Basin, China [J]. Geochimica, 2002, 21(6): 517-524.
- [9] 江兴福, 徐人芬, 黄建章. 川东地区飞仙关组气藏硫化氢分布特征[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 24-27.
Jiang Xingfu, Xu Renfen, Huang Jianzhang. Characteristics of hydrogen sulfide distribution in Feixianguan Formation gas reservoirs in east Sichuan [J]. Natural Gas Industry, 2002, 22(2): 24-28.
- [10] Noths S. High H_2S contents and other effects of thermochemical surface reduction in deeply buried carbonate reservoirs: a review [J]. Geologisthe Rundschau, 1997, 86(2): 275-287.
- [11] Krouse H R, Vial C A, Eliuk L S. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs [J]. Nature, 1988, 333(6172): 415-419.
- [12] 马永生, 牟传龙, 郭旭升, 等. 四川盆地东北部长兴期沉积特征与沉积格局[J]. 地质论评, 2006, 52(1): 25-29.
Ma Yongsheng, Mou Chuanlong, Guo Xusheng, et al. Characteristic and framework of the Changxingian sedimentation in the northeastern

- Sichuan Basin[J]. *Geological Review*, 2006, 52(1): 25–31.
- [13] 牟传龙, 马永生, 谭钦银, 等. 四川通江-南江-巴中地区长兴组-飞仙关组沉积模式[J]. *地质学报*, 2007, 81(6): 820–826.
- Mou Chuanlong, Ma Yongsheng, Tan Qinyin, et al. Sedimentary Model of the Changxing-Feixianguan Formations in the Tongjiang-Nanjiang-Bazhong Area, Sichuan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2007, 81(6): 820–826.
- [14] Wynn J G, Sumrall J B, Onac B P, 2010. Sulfur isotopic composition and the source of dissolved sulfur species in thermo-mineral springs of the Cerna valley, Romania[J]. *Chemical Geology*, 2010, 271(1–2): 31–43.
- [15] Cai C F, Li K K, Zhu Y M, et al. TSR origin of sulfur in the Permian and Triassic reservoir bitumen in East Sichuan Basin, China[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 9(41): 871–878.
- [16] 史建南, 郑荣才, 冯青平, 等. 川东北长兴组埋藏白云石化流体来源与油气倒灌式成藏[J]. *天然气工业*, 2009, 29(3): 5–8.
- Shi Jiannan, Zheng Rongcai, Feng Qingping, et al. Origin of burial dolomitizing fluids and hydrocarbons down-migrating injection in Changxing Fm. in Northeast Sichuan basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(3): 5–8.
- [17] 黄士鹏, 廖凤蓉, 吴小奇, 等. 四川盆地含硫化氢气藏分布特征及硫化氢成因探讨[J]. *天然气地球科学*, 2010, 21(5): 705–714.
- Huang Shipeng, Liao Fengrong, Wu Xiaoqi, et al. Distribution characteristics of hydrogen sulphide-bearing gas pools and the genesis of hydrogen sulphide in Sichuan basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2010, 21(5): 705–714.
- [18] 陈洪德, 钟怡江, 侯明才, 等. 川东北地区长兴组-飞仙关组碳酸盐岩台地层序充填结构及成藏效应[J]. *石油与天然气地质*, 2009, 30(5): 539–547.
- Chen Hongde, Zhong Yijiang, Hou Mingcai, et al. Sequence styles and hydrocarbon accumulation effects of carbonate rock platform in the Changxing-Feixianguan formations in the northeastern Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2009, 30(5): 539–547.
- [19] Burdett J W, Arthur M A, Richardson M. A Neogene seawater isotope age curve from calcareous pelagic microfossils[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 94(3–4): 189–198.
- [20] Hurtgen M T, Arthur M A, Suits N S, et al. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic seawater sulfate; implications for a snowball Earth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203(1): 413–429.
- [21] Zhao Y Y, Zheng Y F, Chen F K. Trace element and strontium isotope constraints on sedimentary environment of Ediacaran carbonates in southern Anhui, South China[J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3–4): 345–362.
- [22] Machel H G. Saddle dolomite as a by-product of chemical compaction and thermochemical sulfate reduction[J]. *Geology*, 1987, 15(10): 936–940.
- [23] Heydari E, Moore C H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin[J]. *Geology*, 1989, 17(12): 1080–1084.
- [24] Riccardi A L, Arthur M A, Kump L R. Sulfur isotopic evidence for chemocline upward excursions during the end-Permian mass extinction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(23): 5740–5752.
- [25] Gill B C, Lyons T W, Frank T D. Behavior of carbonate-associated sulfate during meteoric diagenesis and implications for the sulfur isotope paleoproxy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(19): 4699–4711.
- [26] 黄思静, Qing H, 裴昌蓉, 等. 川东三叠系飞仙关组白云岩锶含量、锶同位素组成与白云石化流体[J]. *岩石学报*, 2006, 22(8): 2123–2132.
- Huang Sijing, Qing H, Pei Changrong, et al. Strontium concentration, isotope composition and dolomitization fluids in the Feixianguan Formation of Triassic, Eastern Sichuan of China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(8): 2123–2132.
- [27] 郑荣才, 胡忠贵, 冯青平, 等. 川东北地区长兴组白云岩储层的成因研究[J]. *矿物岩石*, 2007, 27(4): 78–84.
- Zheng Rongcai, Shi J N, Luo A J, Li S, Li G L. Geochemical characteristics of dolomite reservoirs in NE Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(4): 78–84.
- [28] Li K K, Cai C F, Jiang L, et al. Sr evolution in the Upper Permian and Lower Triassic carbonates, Northeast Sichuan Basin, China: constraints from chemistry, isotope and fluid inclusions[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(12): 2409–2424.
- [29] 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[J]. *地球化学*, 1994, 23(1): 60–68.
- Huang Sijing. Carbon isotopes of Permian and Permian-Triassic boundary in Upper Yangtze platform and the mass extinction[J]. *Geochimica*, 1994, 23(1): 60–68.
- [30] Veizer J, Ala D, Azmy K, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 1999, 161(1–3): 59–88.
- [31] Korte C, Kozur H W, Veizer J. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of Triassic brachiopods and carbonate rocks as proxies for coeval seawater and palaeotemperature[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, 226(3–4): 287–306.
- [32] Korte C, Jasper T, Kozur H W, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of Permian seawater[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 240(1–2): 89–107.
- [33] Korte C, Kozur H W, Bruckschen P, et al. Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(1): 47–62.
- [34] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 四川盆地 H_2S 的硫同位素组成及其成因探讨[J]. *地球化学*, 2006, 35(4): 333–345.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen sulfide and its genesis in Sichuan basin[J]. *Geochimica*, 2006, 35(4): 333–345.
- [35] 朱扬明, 王积宝, 郝芳, 等. 川东宣汉地区天然气地球化学特征及成因[J]. *地质科学*, 2008, 43(3): 518–532.
- Zhu Yangming, Wang Jibao, Hao Fang, et al. Geochemical characteristics and origin of natural gases from Xuanhan area, eastern Sichuan[J]. *Journal of Geology*, 2008, 43(3): 518–532.
- [36] 谢增业, 李志生, 黄志兴, 等. 川东北不同含硫物质硫同位素组成及 H_2S 成因探讨[J]. *地球化学*, 2008, 37(2): 187–194.
- Xie Zengye, Li Zhisheng, Huang Zhixing, et al. Stable sulfur isotopic compositions of different sulfur-containing materials and genesis of H_2S in northeastern Sichuan Basin[J]. *Geochimica*, 2008, 37(2): 187–194.
- [37] Powell T G, MacQueen R W. Precipitation of sulfide ores and organic matter. Sulfide reactions at pine point, Canada[J]. *Science*, 1984, 224(4644): 63–66.
- [38] 王存武. 川东北地区碳酸盐岩层系超压发育演化与成因机制[D]. 中国地质大学, 武汉: 2008.
- Wang Cunwu. Study on the overpressure development, evolution and origin mechanism in the carbonate reservoir of the northeast area, Sichuan Basin[D]. China University of Geosciences, Wuhan: 2008.
- [39] 朱光有, 张水昌, 梁英波, 等. 川东北飞仙关组高含 H_2S 气藏特征与 TSR 对烃类的消耗作用[J]. *沉积学报*, 2006b, 24(2): 300–308.
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, et al. Characteristics of gas reservoirs with high content of H_2S in the NE Sichuan Basin

- and the consumption of hydrocarbons due to TSR[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 24 (2): 299–308.
- [40] Worden R H, Smalley P C. H_2S -producing reactions in deep carbonate gas reservoirs; Khuff Formation, Abu Dhabi[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1–4): 157–171.
- [41] 杨威, 魏国齐, 金惠, 等. 川东北飞仙关组鲕滩储层成岩作用和孔隙演化[J]. *中国地质*, 2007, 34(5): 822–828.
Yang Wei, Wei Guoqi, Jin Hui, et al. Diagenesis and pore evolution of the oolitic shoal reservoir in the Feixianguan Formation in northeastern Sichuan[J]. *Geology in China*, 2007, 34 (5): 822–828.
- [42] 何莹, 郭旭升, 张克银, 等. 川东北飞仙关组优质储层形成研究[J]. *天然气工业*, 2007, 27(1): 12–16.
He Ying, Guo Xusheng, Zhang Keyin, et al. Study on the formation of high-quality reservoirs in Feixianguan formation in northeastern Sichuan[J]. *Natural Gas Industry*, 2007, 27(1): 12–16.
- [43] 毛黎光, 肖安成, 魏国齐, 等. 扬子地块北缘晚古生代–早中生代裂谷系统的分布及成因分析[J]. *岩石学报*, 2011, 27(3): 721–731.
Mao Liguang, Xiao Ancheng, Wei Guoqing, et al. Distribution and origin of the Late Paleozoic-Mesozoic rift systems in the northern margin of the Yangtze block[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(3): 721–731.
- [44] 李传亮. 油气倒灌不可能发生[J]. 岩性油气藏, 2009, 21(1): 6–10.
Li Chuangliang. Downward migration of oil and gas can not occur[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2009, 21 (1): 6–10.
- [45] Machel H G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights[J]. *Sedimentary Geology*, 2001, 140(1–2): 143–175.
- [46] Grice K, Cao C Q, Love G D, et al. Photic Zone euxinia during the Permian-Triassic superanoxic event[J]. *Science*, 2005, 307(5710): 706–709.
- [47] Xie S C, Pancost R D, Huang J H, et al. Changes in the global carbon cycle occurred as two episodes during the Permo/Triassic Crisis[J]. *Geology*, 2007, 35(12): 1083–1086.
- [48] Brenneke G A, Herrmann A D, Algeo T J, et al. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction[J]. *proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108 (43): 17631–17634.
- [49] 储昭宏. 川东北长兴组–飞仙关组碳酸盐岩储层研究[D]. 中国地质大学, 北京: 2006.
Chu Zhaozhong. The studies of carbonate reservoir in the Changxing and the Feixianguan Formations in the northeastern Sichuan Basin in China[D]. China University of Geosciences, Beijing: 2006.
- [50] 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[J]. *中国科学(D): 地球科学*, 2007, 37(增II): 43–52.
Ma Yongsheng, Guo Tonglou, Zhao Xuefeng, et al. The Puguang gas field: New giant discovery in the mature Sichuan Basin, southwest China[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2007, 37(S II): 43–52.
- [51] 林辉, 周凯. 毛坝场构造二叠系长兴组气藏特征[J]. 岩性油气藏, 2008, 20(4): 80–86.
Lin Hui, Zhou Kai. Gas reservoir characteristics of Permian Changxing Formation in Maobachang structure. *Lithologic Reservoirs*, 2008, 20 (4): 80–86.
- [52] Lippman F. *Sedimentary carbonate minerals* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1973: 150.
- [53] Machel H G, Mountjoy E W. Chemistry and environments of dolomitization—a reappraisal[J]. *Earth Science Reviews*, 1986, 23(3): 175–222.
- [54] 管宏林, 蒋小琼, 王恕一, 等. 普光气田与建南气田长兴组、飞仙关组储层对比研究[J]. *石油实验地质*, 2010, 32(2): 130–135.
Guan Honglin, Jiang Xiaoqiong, Wang Shuyi, et al. A comparative study of reservoirs of the Changxing and Feixianguan formations between Puguang gasfield and Jiannan gasfield in the Sichuan basin[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32 (2): 130–136.
- [55] 马永生, 蔡勋育, 李国雄. 四川盆地普光大型气藏基本特征及成藏富集规律[J]. *地质学报*, 2005, 79(6): 858–865.
Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Li Guoxiong. Basic characteristics and concentration of the Puguang Gas Field in the Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2005, 79 (6): 858–865.
- [56] Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time[J]. *Geology*, 1982, 10 (10): 516–519.
- [57] 江兴福, 谷志东, 赵容容, 等. 四川盆地环开江–梁平海槽飞仙关组地层水的地化特征及成因研究[J]. *天然气勘探与开发*, 2009, 32(1): 5–17.
Jiang Xingfu, Gu Zhidong, Zhao Rongrong, et al. Geochemical characteristics and origin of formation water in Feixianguan Formation around Kaijiang-Liangping Trough, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Exploration and Development*, 2009, 32(1): 5–7, 17.
- [58] 高林. 碳酸盐岩成岩史及其对储层的控制作用—以普光气田为例[J]. *石油与天然气地质*, 2008, 29(6): 733–747.
Gao Ling. Diagenesis of carbonate rocks and their control over reservoirs—an example from the Puguang gas field[J]. *Oil & Gas geology*, 2008, 29 (6): 733–739.
- [59] Butler G P. Strontium geochemistry of modern and ancient calcium sulfate minerals[C] // Purser B H. *The Persian Gulf*. Springer-Verlag, 1973: 423–452.
- [60] Kasprzyk A. Sedimentological and diagenetic patterns of anhydrite deposits in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Foredeep, southern Poland. *Sed. Geol* [J]. *Sedimentary Geology*, New York, 2003, 158(3–4): 167–194.
- [61] Brookins D J. Aqueous geochemistry of rare earth elements[C] // Lipin B R, Mckay G A. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*[J]. *Reviews in Mineralogy*, 1989, 21: 201–225.
- [62] Moore C H. *Carbonate diagenesis and porosity* [M]. New York, Elsevier, 1989: 338.
- [63] Schreiber B C. Subaqueous evaporite deposition, in Schreiber, B C [M]. New York: Columbia University Press, 1988: 182–255.
- [64] 王正和, 郭彤楼, 谭钦银, 等. 四川盆地东北部长兴组–飞仙关组各沉积相带储层特征[J]. *石油与天然气地质*, 2011, 32 (1): 56–63.
Wang Zhenghe, Guo Tonglou, Tan Qingying, et al. Reservoir characteristics of different sedimentary facies in the Changxing and Feixianguan Formations, northeast of the Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 32 (1): 56–63.
- [65] Shinn E A, Robbin D M. Mechanical and chemical compaction in fine-grained shallow-water limestones[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1983, 53(2): 595–618.
- [66] Spencer R J, Lowenstein T K. *Evaporites* [C] // McIlreath I A, Morrow D W. *Diagenesis: Geoscience Canada, Reprint Series*, 1990: 141–164.
- [67] 陈琪, 胡文瑄, 李庆, 等. 川东北盘龙洞长兴组–飞仙关组白云岩化特征及成因[J]. *石油与天然气地质*, 2012, 33(1): 84–93.
Chen Qi, Hu Wenxuan, Li Qing, et al. Characteristics and genesis of dolomitization in Changxing and Feixianguan Formations in Panlongdong, northeastern Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2012, 33 (1): 84–93.