https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.106



莺歌海盆地乐东区片钠铝石特征 及其对浅层 CO₂充注的指示

刘 娜1,吴克强2,刘 立1*,于 雷1,孙玉梅2

吉林大学地球科学学院,吉林长春 130061
 中海油研究总院,北京 100028

摘 要:作为天然 CO₂的示踪矿物,片钠铝石的形成与 CO₂充注密切相关.莺歌海盆地乐东区乐东 X 构造莺歌海组-黄流组 CO₂气藏内发育含片钠铝石砂岩,在开展的岩石学和地球化学研究基础上,确定了研究区片钠铝石的产状和纵向分布特征,分析了形成片钠铝石的"碳来源"和气水条件,进而探讨了与片钠铝石具有成因联系的 CO₂的成因.乐东 X 构造含片钠铝石砂岩为细一极细粒长石石英砂岩和岩屑石英砂岩,片钠铝石主要以充填孔隙及交代颗粒的形式产出,是成岩共生序列中形成较晚的自生矿物之一.在纵向上,片钠铝石仅集中发育于高含 CO₂气层的底部以及其下的水层中,这一分布特征以地质实例的形式证实了片钠铝石的形成需要水的参与.研究区浅层 CO₂充注后形成的碳酸盐矿物为片钠铝石和铁白云石.片钠铝石的碳氧同 位素特征表明形成片钠铝石的"碳"与LDX 构造气层中 CO₂具有相同的碳来源,以无机幔源成因 CO₂为主.红河断裂以及莺歌海盆地中央坳陷内一系列底辟构造及伴生的垂向裂隙可能为 CO₂的运移通道. 关键词:片钠铝石;碳;CO₂气藏;乐东气田;莺歌海盆地.

中图分类号: P588.2 **文章编号:** 1000-2383(2019)08-2695-09

收稿日期:2019-02-01

Dawsonite Characteristics and Its Implications on the CO₂ in Yinggehai-Huangliu Formation of Ledong Area, Yinggehai Basin

Liu Na¹, Wu Keqiang², Liu Li^{1*}, Yu Lei¹, Sun Yumei²

College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun 130061, China
 CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China

Abstract: It has been proved that there is a great relationship between the genesis of dawsonite and the injection of CO_2 , while dawsonite, the trace mineral of CO_2 , is developed in the Yinggehai-Huangliu Formation, Ledong Area, Yinggehai Basin. Petrologic and isotopic geochemical characteristics were investigated by polarizing microscope, scanning electron microscope (SEM) and carbon-oxygen isotopic analysis. The diagenesis sequence indicates that dawsonite and ankerite formed after CO_2 flooding, meanwhile, the carbon-oxygen isotopic analyses show that the mantle-magmatic CO_2 provided the carbon sources for the deposite of dawsonite. Thereby, it can be deduced that, CO_2 in gas reservoir and CO_2 which for dawsonite genesis had the same carbon source, both of which had got the contribution from the mantle-magmatic CO_2 . The migration pathway for the mantle CO_2 might be the Red River fault zone and the central diaper structures in Ledong Area, Yinggehai Basin. The longitudinal distribution characteristics of dawsonite, which mainly developed in the interface between gas (with high CO_2 content) and water layer, provide the geological evidence showing that water is essential for the interaction between CO_2 and the minerals.

Key words: dawsonite; carbon; CO_2 gas reservoir; Ledong area; Yinggehai Basin.

基金项目:中海油综合科研项目(No. CCL2015RCPS0150RCN);国家自然科学基金(Nos. 41202073,41572082).

作者简介:刘娜(1984一),女,博士,主要从事储层成岩作用、流体一岩石相互作用的研究.ORCID:0000-0001-5403-1484.E-mail:liuna_jlu@126.com *通讯作者:刘立,ORCID:0000-0003-3163-1537.E-mail:liuli0892@vip.sina.com

引用格式:刘娜,吴克强,刘立,等,2019.莺歌海盆地乐东区片钠铝石特征及其对浅层CO2充注的指示.地球科学,44(8):2695-2703.

0 引言

片钠铝石是一种含钠、铝的碳酸盐矿物,也是 天然CO2气藏中常见的自生矿物,其稳定存在于高 CO₂分压体系(Hellevang et al., 2005; Okuyama et al., 2009),越来越多的证据表明,片钠铝石可以作 为指示天然 CO, 充注的特征矿物. 在中国东部的 CO2气藏内,已经发现大量的片钠铝石:如松辽盆地 南部(Gao et al., 2009; Liu et al., 2011; Yu et al., 2016)、渤海湾盆地(杜韫华,1982)、苏北盆地(黄善 炳,1996)、东海盆地丽水凹陷(Zhao et al., 2018)、 珠江口盆地、琼东南盆地和莺歌海盆地(孙玉梅和 郭廼嬿,1998).目前已证实,上述盆地内形成片钠铝 石的CO₂多以幔源一岩浆型为主.与中国东部中一 新生代片钠铝石集中发育带在规模上大体相当的 是澳大利亚的 Bowen-Gunnedah-Sydney 盆地系 (Baker et al., 1995).Baker et al.(1995)根据该盆地 系广泛分布的古近纪岩床、岩脉和喷出岩以及盆地 煤层中赋存的高含量的岩浆成因CO₂的事实,提出 该盆地系形成片钠铝石的碳来自岩浆活动的观点.

莺歌海盆地乐东区底辟带浅层发现多个气田 和含气构造,这些气藏天然气组成包括烃类气体、 非烃气体(CO₂和N₂)和极少量的稀有气体,其中 CO₂具有含量变化极大、分布规律复杂的特征(何家 雄,2003).对CO₂成因的判识与鉴别,目前国内外主 要根据二氧化碳碳同位素(δ¹³C_{co2})特征与所伴生 的氦同位素值(³He/⁴He),在此判别标准基础上,莺 歌海盆地乐东区浅层CO₂被划分为壳源型岩石化学 成因、壳源型有机成因和壳幔混合成因三大类型 (何家雄,2003;黄保家等,2005).莺歌海盆地乐东X (LDX)构造上新统莺歌海与上中新统黄流组(以下 简称莺歌海一黄流组)含CO₂气储层内发育含片钠 铝石砂岩(孙玉梅和郭廼嬿,1998),这为研究与片 钠铝石具有成因联系的CO₂气的成因提供了新的研 究对象.

本文以乐东 X 构造发育的片钠铝石砂岩储层 为研究对象,通过开展岩石学和地球化学研究,确 定片钠铝石的产状、纵向分布特征,揭示形成片钠 铝石的主要碳来源,结合片钠铝石可以作为"CO2示 踪矿物"的特质,为研究区浅层 CO2的成因提供来自 含片钠铝石砂岩的证据.

1 地质背景

莺歌海盆地是南海北部大陆架西区发育的新 生代转换-伸展型含油气盆地(田冬梅等,2017), 研究区乐东X构造位于莺歌海盆地中部,处于中央 底辟带南缘(图1),是一个底辟背斜构造.自始新世 以来,乐东X构造地层厚度可达17000m(田冬梅 等,2017),先后发育渐新统崖城组和陵水组,中新 统三亚组、梅山组和黄流组,上新统莺歌海组以及 第四系乐东组地层(尤丽等,2017).钻遇含CO₂层位 主要为莺歌海-黄流组(1243~2340m),气藏中的 CO₂含量为16.81%~93.02%; N₂为1.15%~ 14.65%;CH₄为5.23%~65.3%.天然气中的 δ^{13} C_{co2} 为-8.16‰~-4.15‰,指示了乐东X构造气层中 CO₂为无机成因(戴金星,1995;王振峰等,2004).本 文研究的目的层即为莺歌海-黄流组地层,其是一 套以滨、浅海相三角洲沉积砂体为主的含气层系.

2 岩相学与地球化学特征

2.1 岩相学特征

含片钠铝石砂岩发育于研究区莺歌海一黄流 组地层,以细一极细粒长石石英砂岩和岩屑石英砂 岩为主(图2).目的层段砂岩中的自生矿物包括次 生加大石英、菱铁矿、白云石、铁白云石、高岭石和 片钠铝石.

菱铁矿含量0.5%~13.5%,在偏光显微镜下呈 菱形自形晶分布于碎屑颗粒边缘,单个晶体大小约



图1 莺歌海盆地乐东区含片钠铝石砂岩发育位置

Fig.1 Location of dawsonite-bearing sandstones of Ledong, Yinggehai Basin.





为0.01~0.03 mm,局部可见菱铁矿晶体分布于次生加大石英内侧及粘土线附近(图3a),说明其形成早于次生加大石英.

片钠铝石含量为0.2%~8.2%,在孔隙中常呈 菊花状(图3c)和扇状集合体,其集合体以微晶片钠 铝石为核心,向外呈放射状生长(图3b),生长终端 往往受限于碎屑颗粒边缘而呈不同的边界形态.在 偏光显微镜和扫描电镜下可见片钠铝石交代钾长 石、斜长石、次生加大石英(图3b)和白云石(图3d, 3e),说明片钠铝石的形成晚于次生加大石英和白 云石.

自生高岭石一般呈片状,书页状和蠕虫状分布 于孔隙中.扫描电镜下可见到蠕虫状高岭石"贴附" 于放射状片钠铝石表面,暗示高岭石的生长时间可 能略晚于片钠铝石或与片钠铝石同期(图 3f).

铁白云石的产状主要为孔隙充填(图 3g 和 3h) 和白云石镶边(图 3g).在以充填孔隙形式时,可见 其交代片钠铝石(图 3h)的现象,说明铁白云石的形 成晚于片钠铝石.

综上,莺歌海一黄流组含片钠铝石砂岩中的自 生矿物沉淀的时间由早至晚依次为菱铁矿,次生加 大石英,白云石,片钠铝石,高岭石和铁白云石(图 4).其中,由于片钠铝石的形成代表CO₂大规模充注 时间,可以确定CO₂充注后形成的碳酸盐矿物为片 钠铝石和铁白云石.

2.2 碳氧同位素特征

在系统研究了含片钠铝石砂岩的岩石学特征 基础上,选取6个砂岩样品进行片钠铝石和铁白云 石的碳氧同位素测试.测试方法为"全岩粉末质谱 分析法":将含片钠铝石砂岩全岩样品磨成粉末,烘 干 12 h,而后在 110 ℃焙烤 3 h,将样品粉末(200 mg)置于主反应管内,用塑料弯头玻璃注射器将 100% 纯磷酸注入反应管,连续恒温反应 24 h和48 h,将所获得的 CO₂依次利用质谱仪进行碳氧同位素 的测定.全岩法测试多种碳酸盐矿物的碳氧同位素 的主要依据为各类碳酸盐矿物与磷酸反应的速率 不同,其中反应 24 h和48 h后搜集的 CO₂分别用来 测试片钠铝石和铁白云石的碳氧同位素.测试分析 在核工业北京地质研究院完成,测试仪器为 MAT253 同位素质谱仪.

测 试 的 片 钠 铝 石 $\delta^{13}C_{PDB}$ 分 布 范 围 为 -4.3%~ -0.6%, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 分 布 范 围 为 +22.4%~ +24.0%. 铁白云石 $\delta^{13}C_{PDB}$ 分布范围 为 -2.6%~ -0.8%, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 分 布 范 围 为 +22.8%~ +23.7%.

3 片钠铝石纵向分布特征

乐东X构造中片钠铝石发育深度为1800~ 1900m,对应该层段测井解释,以高含CO₂气层和 水层为主.如LDX-1井,片钠铝石仅集中发育于高 含CO₂的气层(1824~1832m,CO₂含量为90%)底 部以及其下的水层中(图4),在CO₂含量较低的气 层(CO₂含量为16.8%)以及干层中未见片钠铝石.

铁白云石在CO2气层、干层和水层中均有发育.

4 讨论

4.1 片钠铝石碳来源

碳氧同位素的组成是判断碳酸盐矿物成因的 重要依据.据国外学者研究,有机来源物质的碳同 位素分布范围较宽,并且不连续,例如煤和烃类气 体的碳同位素值分布范围为-24%~-51%.据戴 金星等(1995)总结的各种含碳物质的 δ^{13} C值显示: 含无机碳物质的碳同位素值一般大于-11.0%,主 要分布于-9.0%~-2.7%范围内;含有机碳物质 的碳同位素值的分布范围为-35.0%~-19.4%.所 研究的片钠铝石 δ^{13} C(PDB)值分布连续,主要集中 于-4.7%~-0.1%区间,全部位于含无机碳物质 的碳应为无机来源.这与已报道的澳大利亚BGS盆 地系(Baker *et al.*, 1995)、也门Shabwa盆地、澳大利 亚Upper Hunter Valley地区(Golab *et al.*, 2006)、胜



图 3 自生矿物典型镜下照片 Fig.3 Micrographs of diagenetic minerals.

a. 菱铁矿(Sid)呈自形晶分布于碎屑颗粒边缘和次生加大石英(Q2)内侧,1860.72 m,莺歌海组,偏光显微镜,正交偏光;b. 放射状片钠 铝石(Daw)交代石英次生加大(Q₂),1841.62 m,莺歌海组,偏光显微镜,正交偏光;c. 菊花状片钠铝石集合体(Daw)充填孔隙,1896.07 m,莺歌海组,偏光显微镜,正交偏光;d. 片钠铝石(Daw)交代白云石(Dol),1860.72 m,莺歌海组,偏光显微镜,正交偏光;e. 片钠铝石 (Daw)交代白云石(Dol),1894.84 m,莺歌海组,扫描电镜;f. 生长在放射状片钠铝石(Daw)表面的高岭石(Kao),1894.84 m,莺歌海组, 扫描电镜;g. 铁白云石(Ank)或呈自形晶充填孔隙,或呈白云石(Dol)镶边,1894.84 m,莺歌海组,扫描电镜背散射;h. 生长在片钠铝石 (Daw)内部的铁白云石(Ank),1894.84 m,莺歌海组,扫描电镜背散射.

地质时间	
菱铁矿	
次生加大石英	
白云石	
片钠铝石	
高岭石	
铁白云石	
CO ₂ 充注	

图4 莺歌海盆地乐东 X 构造储层莺歌海组一黄流组地层 成岩共生序列

利油田(杜韫华,1982)、海拉尔盆地乌尔逊凹陷 (Gao et al., 2009)、松辽盆地红岗地区(Liu et al., 2011)及东海盆地丽水凹陷(Zhao et al., 2018)中片 钠铝石的碳为无机来源的认识是一致的.

目前已报道的片钠铝石成因包括幔源一岩浆 成因、碳酸盐岩热解成因和交代白云岩成因.本次 研究根据报道的、具有明确成因解释的片钠铝石的 $δ^{13}C_{PDB} - \delta^{18}O_{SMOW}$ 数据(330组)(Baker *et al.*, 1995; Ferrini et al., 2003; Golab et al., 2006; Gao et al., 2009; Liu et al., 2011; Uysal et al., 2011; Zalba et al., 2011; Ming et al., 2017; Zhao et al., 2018) 编 制了片钠铝石的δ¹³C_{PDB}-δ¹⁸O_{SMOW}成因判别图解(图 6).图解中,幔源岩浆脱气成因、碳酸盐岩热解成因 和交代白云岩成因分区明显,三者之间无叠合(图 6). 莺歌海盆地乐东 X 构造莺歌海--黄流组目的层 砂岩中的片钠铝石的δ¹³C_{PDB}分布范围 为一4.7‰~一0.1‰,与国内外已查明为幔源岩浆 来源CO2所形成片钠铝石的 ô¹³C 值具有较好的可比 性.如澳大利亚BGS盆地系、松辽盆地红岗地区、海 拉尔盆地乌尔逊凹陷和东海盆地丽水凹陷内片钠 铝石 δ¹³C 分布区间依次为:-4.0‰~4.0‰(PDB) (Baker *et al.*, 1995), $-4.77\% \sim 3.29\%$ (PDB) (Liu et al., 2011) $-5.3\% \sim -1.5\%$ (PDB) (Gao et al., 2009) 和 -7.9% ~ -0.9% (PDB) (Zhao *et al.*, 2018).

此外,按照Baker(1995)的方法计算出的形成 片钠铝石的 $\delta^{13}C_{co2}$ 分布范围为-8.9%~-5.2%.无 机成因CO₂的碳同位素($\delta^{13}C_{co2}$)值>-8%,主要分 布区间为-8%~+3%;有机成因CO₂的碳同位素 ($\delta^{13}C_{co2}$)值<-10%;若CO₂的碳同位素值 在-10%~-8%之间时, CO₂为无机与有机混合. 对于无机成因CO₂, 碳酸盐岩变质成因CO₂的碳同 位素(δ^{13} C_{co2})值为0 $\pm 3\%$, 幔源一岩浆成因CO₂的 碳同位素(δ^{13} C_{co2})值大多在 $-6\%\pm 2\%$ 区间(戴金 星等,1995).依据上述评价标准,本地区形成片钠铝 石的 δ^{13} C_{co2}值靠近或属于无机CO₂, 尤其是幔源一 岩浆成因CO₂的碳同位素范畴, 形成片钠铝石的 CO₂应绝大多数为幔源一岩浆成因.

在莺歌海盆地乐东 X 构造,片钠铝石发育井也 为现今 CO_2 气发育井,计算出的形成片钠铝石的 $\delta^{13}C_{co2}$ 分布范围与相应盆地/构造气层中 $\delta^{13}C_{co2}$ (-8.16%~-4.15%)相近.结合含片钠铝石砂岩 与 CO_2 气在空间分布上的密切关系,有理由断定,形 成片钠铝石的"碳"与 LDX 构造气层中 CO_2 具有相 同的碳来源.

铁白云石作为 CO_2 充注后最晚形成的碳酸盐矿物,其 $\delta^{13}C$ 为-2.6‰~-0.8‰,与片钠铝石的碳同位素值接近,经计算与铁白云石平衡的 CO_2 同位素值为-7.27‰~-5.88‰,平均值为-6.40‰,亦与气层中 $\delta^{13}C_{CO2}$ 相近并处于幔源岩浆脱气成因 CO_2 的同位素值范围内,因此铁白云石的形成亦与幔源岩浆活动成因的 CO_2 有关.

此外,在乐东 X 构造莺歌海 – 黄流组砂岩中 (1860.72~1900.20 m),含 CO₂包裹体主要呈带状 赋存于碎屑石英的愈合裂缝,流体包裹体均一温度 为140~220 °C,呈单峰式,主要分布区间为170.3~ 185.9 °C(孙玉梅和郭廼嬿,1998).以乐东区块地温 梯度为3.96 °C/100 m(段威等,2015)计算,乐东 X 构造目的层中含 CO₂包裹体均一温度明显高于现今 地层温度,进一步佐证了 CO₂充注时有来自深部热 源的影响.

综上所述,岩石学证据、实测的δ¹³C-δ¹⁸O数据、 计算的与矿物平衡的δ¹³C_{co2}数据以及片钠铝石砂岩 与CO₂气在空间分布上的密切关系均说明,研究区 莺歌海-黄流组砂岩储层内的片钠铝石主要碳来 源为幔源-岩浆型CO₂,形成片钠铝石的CO₂以幔 源-岩浆成因为主.

目前,莺歌海盆地乐东区浅层 CO₂成因可以划 分为壳源型岩石化学成因、壳源型有机成因和壳幔 混合成因三大类型(何家雄,2003,黄保家等,2005). 乐东 X 构造发育的片钠铝石暗示气层中的 CO₂有来 自于幔源一岩浆成因的贡献.在中新世莺歌海组沉 积时期,由于中央坳陷内深部泥质沉积物沿深部断

Fig.4 Paragenetic sequence for dawsonite-bearing sandstones in Ledong area, Yinggehai Basin



Fig.5 Plot of volume values versus depth for dawsonite (green triangles) and ankerite (red squares) in LDX-1#



图6 莺歌海盆地莺歌海—黄流组片钠铝石碳氧同位素特征
Fig.6 Plot of δ¹³C versus δ¹⁸O values for dawsonite
①.本次研究;②. Baker et al.(1995);Uysal et al.(2011);③.
Golab et al.(2006);④. Ferrini et al.(2003);⑤. Zhao et al.
(2018);⑥. Liu et al.(2011);⑦. Ming et al.(2017);⑧. Gao et al.(2009);⑩. Zalba et al.(2011)

裂上涌并刺穿上覆地层,进而形成一系列底辟构造 及伴生的垂向裂隙,这为深部富含CO₂的高温热流 体进入浅部地层提供通道(Huang *et al.*, 2009).

4.2 形成片钠铝石的 CO₂充注定时

王振峰等(2004)通过对莺歌海盆地浅层天然 气的氩同位素年龄分析,得出莺歌海盆地的CO₂形 成与聚集时期为1.9 Ma以来.谢玉洪等(2014)认 为,大规模CO₂充注时间为0.4 Ma以来.而黄保家 等(2005)根据梅山组生烃动力学以及碳同位素动 力学模型研究结果,认为莺歌海盆地乐东气田中 CO₂的大规模充注时间为0.3 Ma以来.

一般情况下,幔源无机成因的CO2大规模充注 往往与附近最年轻的火山活动有关.自16.7 Ma年 以来,南海及其邻近地区爆发了大范围的火山活动. 在南海西部海域的岛屿和海山已发现了较多的基 性火山岩(图7).其中,在莺歌海一琼东南盆地北缘 的雷琼半岛已发现石英拉斑玄武岩和碱性玄武岩, 石英拉斑玄武岩的 K-Ar 年龄为 16.7~11.7 Ma 和< 6.6 Ma,碱性玄武岩的 K-Ar 年龄为 4~6 Ma 和 <1 Ma(朱炳泉和王慧芬,1989);在莺歌海一琼东南盆 地西部的中南半岛亦有玄武岩出露(Hoang et al., 1998);位于泰国境内的Khorat高原的碱性玄武岩 年龄为0.9 Ma(Zhou and Mukasa, 1997); Hoang et al.(1998)对越南出露的玄武岩进行的Ar-Ar年龄测 试表明, Dalat带的石英拉斑玄武岩年龄主要为 17.6~7.9 Ma, Phuoc Long 地区的玄武岩年龄为 8.0~3.4 Ma, Buon Ma Thuot 的 玄 武 岩 年 龄 为 5.80~1.67 Ma, Pleiku 地区的玄武岩为 4.3~0.8 Ma, XuanLoc地区的石英拉斑玄武岩、橄榄拉斑玄 武岩以及碧玄岩为0.88~0.44 Ma, Ile des Cendres 地区的橄榄拉斑玄武岩为0.8~0 Ma; Kudrass et al. (1986)在礼乐滩及南沙群岛区获得的玄武岩的年 龄为0.42 Ma、0.47 Ma和2.70 Ma.

莺歌海盆地处于红河断裂带的海上延伸部分,



图7 南海地区及其周边地区玄武岩年龄分布统计(灰 色部分为CO₂充注时间范围,出处详见正文)

Fig.7 The collected K-Ar/Ar-Arages for the basaltarounding the Yinggehai Basin.

而金沙江一哀牢山一红河断裂带东南段的屏边地 区的玄武岩年龄为1.3±0.7 Ma(Wang et al.,2000) 和1.2~1.0 Ma(贾大成等,2003).因此,有理由认 为,1.3 Ma以来是莺歌海盆地形成片钠铝石的大规 模 CO₂充注时间(图7).该时间与王振峰等(2004) (1.9 Ma以来)、谢玉洪等(2014)(0.4 Ma以来)和黄 保家等(2005)(0.3 Ma以来)的认识是基本一致的. 红河断裂以及莺歌海盆地中央坳陷内一系列底辟 构造及伴生的垂向裂隙可能为CO₂的运移通道.

4.3 片钠铝石形成的气水条件

数值模拟(Okuyama et al., 2009)、热力学计算 (Hellevang et al., 2005)和实验室合成实验(Lundvall et al., 2019)证实,片钠铝石形成于高CO₂分压 和富含钠、铝离子的碱性环境下.根据热力学计算, 片钠铝石形成所需的CO₂分压至少为10⁻²bar. Álvarez-Ayuso and Nugteren(2005)开展的片钠铝石 水热合成实验通过控制NaHCO₃/A1的摩尔比来改 变CO₂分压,实验结果显示随着摩尔比从3降低到 1,片钠铝石的含量会明显减少.在莺歌海盆地乐东 区发育一系列气藏和含气构造中CO₂含量变化很大 (16.81%~93.02%),其中片钠铝石发育并位均以 CO₂含量较高为特征,如LDX-1井,CO₂含量最高可 达93%.这也证实了CO₂含量低不利于片钠铝石生 长或不利于CO₂一砂岩反应的进行.

水的存在对于片钠铝石的发育也是至关重要的,理论而言,无论 CO₂含量和分压有多高,在缺水的条件下片钠铝石都不会形成.Lin *et al.*(2008)开展的一系列超临界 CO₂一水一岩相互作用实验证实,在无水的条件下,未见明显的流体一岩石化学反应,他认为,矿物/岩石在无水(water-free)的超临界 CO₂流体下是稳定的.作为 CO₂充注的示踪矿物,

已报道的砂岩中的片钠铝石主要分布于 CO₂气藏 (Gao et al., 2009; Liu et al., 2011),含油 CO₂气藏 (Yu et al., 2016)以及古 CO₂气藏(Baker et al., 1995)中.值得注意的是,无论是在 CO₂气藏,还是 含油 CO₂气藏内,以往的研究注重于描述片钠铝石 发育井位是否为 CO₂气井,对于片钠铝石具体分布 层位的测井解释为气层、水层亦或是干层均未见报 道,同时也缺少含水饱和度等相关地质资料.研究 区片钠铝石在储层内的纵向分布特征可以为此提 供定量资料.

以LDX-1井为例,在纵向上,LDX-1井莺歌 海一黄流组有3个CO2气层发育段,由上至下依次 为:1405~1429 m(简称气层I)、1549.0~1553.2 m (简称气层 II)和1824~1832 m(简称气层 III).片 钠铝石在井内集中发育于气层III的底部以及其下 的水层中,在气层I、气层II以及干层中未见片钠铝 石(图5).其中,气层I的CO2含量为16.8%,测井解 释为干气;气层II的CO2含量为16.8%,含水饱和度 29%; 气层 III的 CO₂含量为 93%, 含水饱和度为 67%.这一分布规律证实了在干层或干气层中,无论 CO2含量和分压如何,片钠铝石都不会形成.此外, 尽管与幔源 CO。同样有成因联系的铁白云石在 CO。 气层、干层和水层中均有发育,但是在片钠铝石发 育的气层III底部及其下的水层中其含量明显高于 其他层位(图5),这进一步说明,气水界面处最有利 于CO2-水-岩相互作用发生.另外,在流体-岩石 相互作用过程中,含水量并不是越高越好,最理想 的情况是在矿物/岩石周围形成更利于CO₂扩散/运 移的薄层水膜,以促进流体一岩石相互作用的进行 (Lin et al., 2008). 根据片钠铝石发育区域的气层 III的含水饱和度(67%)以及水层的含水饱和度 (65%~90%),可以推断,有利于片钠铝石形成的含 水饱和度下限约为65%.

5 结论

(1)乐东X构造含片钠铝石砂岩为细一极细粒 长石石英砂岩和岩屑石英砂岩,自生矿物沉淀的时 间由早至晚依次为菱铁矿,次生加大石英,白云石, 片钠铝石,高岭石和铁白云石,CO2充注后形成的碳 酸盐矿物为片钠铝石和铁白云石;

(2)形成片钠铝石的"碳"与乐东 X 构造气层中 CO₂具有相同的碳来源,以无机幔源成因为主,红河 断裂以及莺歌海盆地中央坳陷内一系列底辟构造 及伴生的垂向裂隙可能为CO₂的运移通道;

(3)片钠铝石在纵向上集中发育于高含CO₂的 气层底部以及其下的水层中,在CO₂含量较低的气 层以及干层中未见片钠铝石,这一分布规律证实了 气水界面处最有利于CO₂-水-岩相互作用发生, 片钠铝石的发育与水的存在息息相关.

References

- Álvarez Ayuso, E., Nugteren, H. W., 2005. Synthesis of Dawsonite: A Method to Treat the Etching Waste Streams of the Aluminium Anodising Industry. Water Research, 39(10): 2096-2104. https://doi. org/ 10.1016/j.watres.2005.03.017
- Baker, J.C., Bai, G.P., Hamilton, P.J., et al., 1995. Continental-scale Magmatic Carbon Dioxide Seepage Recorded by Dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney Basin system, Eastern Australia. *Journal of Sedimentary research*, 65: 522-530. https://doi. org/10.1306/ D4268117-2B26-11D7-8648000102C1865D
- Dai, J.X., 1995. Abiogenic Gas in Oil-Gas Bearing Basins in China and Its Reservoirs. *Natural Gas Industry*, 15(3): 22-27(in Chinese with English abstract).
- Du, Y.H., 1982. Secondary Dawsonite in Shengli Oil Field, China. Chinese Journal of Geology, 4:434-437 (in Chinese with English abstract).
- Duan, W., Luo, C.F., Liu, J.Z., et al., 2015. Effect of Overpressure Formation on Reservoir Diagenesis and Its Geological Significance to LD Block of Yinggehai Basin. *Earth Science*, 40(9):1517-1528(in Chinese with English abstract).
- Ferrini, V., Martarelli, L., Vito, D.C., et al., 2003. The KomanDawsonite and Realgar-Orpiment Deposit, Northern Albania: Inferences on Processes of Formation. *The Canadian Mineralogist*, 41(2):413-427.
- Gao, Y. Q., Liu, L., Hu, W. X., 2009. Petrology and Isotopic Geochemistry of Dawsonite - Bearing Sandstones in Hailaer Basin, Northeastern China. *Applied Geochemis*try, 24(9): 1724-1738. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.05.002
- Golab, A. N., Carr, P. F., Palamara, D. R., 2006. Influence of Localised Igneous Activity on Cleat Dawsonite Formation in Late Permian Coal Measures, Upper Hunter Valley, Australia. *International Journal of Coal Geolo*gy, 66(4): 296-304. https://doi. org/10.1016/j. coal.2005.08.001
- He, J.X., 2003. To Discuss the Cause of CO_2 Formation in Yinggehai Basin and to Reply Prefessor Chen Jianyu. *Natural Gas Geoscience*, 14(5): 412-415 (in Chinese with English abstract).
- Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E. H., et al., 2005.

Can Dawsonite Permanently Trap CO₂? *Environmental Science & Technology*, 39(21): 8281-8287. https://doi. org/10.1021/es0504791

- Hoang, N., Flower, M., 1998. Petrogenesis of Cenozoic Basalts from Vietnam: Implication for Origins of a 'Diffuse Igneous Province. *Journal of Petrology*, 39(3): 369– 395. https://doi.org/10.1093/petroj/39.3.369
- Huang, B. J., Xiao, X. M., Li, X. S., et al., 2009. Spatial Distribution and Geochemistry of the Nearshore Gas Seepages and Their Implications to Natural Gas Migration in the Yinggehai Basin, Offshore South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 928-935. https: //doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.04.009
- Huang, B.J., Li, X.S., Yi, P., et al., 2005. Geochemical Behaviors and Reservoiring History of Natural Gas in Ledong Gas Field in Yinggehai Basin. *Oil & Gas Geology*, 26(4):524-529 (in Chinese with English abstract).
- Huang, S.B., 1996. The Character of Dawsonite in Sandstone Reservoirs of the Fu'ning Formation in Jinhu Sag and Its influence on Reservoir Properties. *Petroleum Explorati on and Development*, 23(2): 32-34 (in Chinese with English abstract).
- Jia, D.C., Qiu, X.L., Hu, R.Z., et al., 2003. Geochemical Nature of Mantle Reservoirs and Tectonic Setting of Basalts in Beibu Gulf and Its Adjacent Region. *Journal of Tropical Oceanography*, 22(2): 30-39(in Chinese with English abstract).
- Kudrass, H. R., Wiedicke, M., Cepek, P., et al., 1986. Mesozoic and Cainozoic Rocks Dredged from the South China Sea (Reed Bank Area) and Sulu Sea and their Significance for Plate - Tectonic Reconstructions. *Marine and Petroleum Geology*, 3(1): 19-30. https://doi. org/ 10.1016/0264-8172(86)90053-x
- Lin, H. F., Fujii, T., Takisawa, R., et al., 2008. Experimental Evaluation of Interactions in Supercritical CO₂/Water/ Rock Minerals System under Geologic CO₂ Sequestration Conditions. *Journal of Materials Science*, 43(7): 2307– 2315. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2029-4
- Liu, N., Liu, L., Qu, X. Y., et al., 2011. Genesis of Authigene Carbonate Minerals in the Upper Cretaceous Reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: A Natural Analog for Mineral Trapping of Natural CO₂ Storage. *Sedimentary Geology*, 237(3/4): 166-178. https://doi. org/10.1016/j.sedgeo.2011.02.012
- Lundvall, F., Kalantzopoulos, G. N., Wragg, D. S., et al., 2019. Characterization and Evaluation of Synthetic Dawsonites as CO₂ Sorbents. *Fuel*, 236: 747-754. https:// doi.org/10.13039/501100005416
- Ming, X. R., Liu, L., Yu, L., et al., 2017. Thin-Film Dawsonite in Jurassic Coal Measure Strata of the Yaojie Coalfield, Minhe Basin, China: A Natural Analogue for Mineral Carbon Storage in Wet Supercritical CO₂. Inter-

national Journal of Coal Geology, 180: 83-99. https:// doi.org/10.13039/501100004613

- Okuyama, Y., Sasaki, M., Nakanishi, S., et al., 2009. Geochemical CO₂ Trapping in Open Aquifer Storage—
 The Tokyo Bay Model. *Energy Procedia*, 1(1): 3253–3258. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.110
- Sun, Y.M., Guo, N.Y., 1998. Genesis of CO₂ in Yinggehai Basin. *China offshore oil and Gas (Geology)*, 12(3): 159-163 (in Chinese with English abstract).
- Tian, D. M., Jiang, T., Zhang, D. J., 2017. Genesis Mechanism and Characteristics of Sbumarine Channel: A Case Study of the First Member of Yinggehai Formation in Ledong Area of Yinggehai Basin. *Earth Science*, 42(1): 130-141 (in Chinese with English abstract).
- Uysal, I. T., Golding, S. D., Bolhar, R., et al., 2011. CO₂ Degassing and Trapping during Hydrothermal Cycles Related to Gondwana Rifting in Eastern Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19): 5444-5466. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.07.018
- Wang, P. L., Lo, C. H., Chung, S. L., et al., 2000. Onset Timing of Left-Lateral Movement along the Ailao Shan-Red River Shear Zone: ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating Constraint from the Nam Dinh Area, Northeastern Vietnam. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(3): 281–292. https://doi.org/ 10.1016/s1367-9120(99)00064-4
- Wang, Z.F., He, J.X., Zhang, S.L., et al., 2004. Genesis of Carbon Dioxide and Geological Significance for Carbon Dioxide Infilling and Oil Displacement in the Northern Marginal Basin of South China Sea. Acta Petrolei Sinica, 25(5): 48-53 (in Chinese with English abstract).
- Xie, Y.H., Zhang, Y.Z., Xu, X.D., et al., 2014. Natural Gas Origin and Accumulation Model in Major and Excellent Gas Fields With High Temperature and Overpressure in Yinggehai Basin: A Case of DF13⁻² Gas Field. *China Offshore Oil and Gas*, 26(2): 1-5, 34 (in Chinese with English abstract).
- You, L., Liu, C., Zhong, J., et al., 2017. Petrography-Geochemistry and Source Significance of Submarine Fan from West Area of Qiongdongnan Basin. *Earth Science*, 42(9): 1531-1540(in Chinese with English abstract).
- Yu, M., Liu, L., Yang, S. Y., et al., 2016. Experimental Identification of CO₂-Oil-Brine-Rock Interactions: Implications for CO₂ Sequestration after Termination of a CO₂-EOR Project. *Applied Geochemistry*, 75: 137– 151. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.10.018
- Zalba, P.E., Conconi, M.S., Morosi, M., et al., 2011. Dawsonite in Tuffs and Litharenites of the Cerro Castaño Member, Cerro Barcino Formation, Chubut roup (Cenomanian), AltaresLos, Patagonia, Argentina. The Cana-

dian Mineralogist, 49: 503-520. https://doi. org/ 10.3749/canmin.49.2.503

- Zhao, S., Liu, L., Liu, N., 2018. Petrographic and Stable Isotopic Evidences of CO2-Induced Alterations in Sandstones in the Lishui Sag, East China Sea Basin, China. *Applied Geochemistry*, 90: 115–128. https://doi.org/ 10.13039/501100004613
- Zhou, P. B., Mukasa, S. B., 1997. Nd-Sr-Pb Isotopic, and Major - and Trace - Element Geochemistry of Cenozoic Lavas from the Khorat Plateau, Thailand: Sources and Petrogenesis. *Chemical Geology*, 137(3/4): 175-193. https://doi.org/10.1016/s0009-2541(96)00162-3
- Zhu, B.Q., Wang, H.F., 1989. Nd-Sr-Pb Isotopic and Chemical Evidence For the Volcanism With MORB - OIB Sourch Characteristics in the Leiqiong Area, China. *Geochimica*, 3:193-201(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献:

- 戴金星,1995.中国含油气盆地的无机成因气及其气藏.天 然气工业,15(3):22-27.
- 杜韫华,1982.一种次生的片钠铝石.地质科学,4: 434-437.
- 段威, 罗程飞, 刘建章, 等, 2015. 莺歌海盆地LD区块地层 超压对储层成岩作用的影响极其地质意义. 地球科学, 40(9):1517-1528.
- 何家雄,2003.再论莺歌海盆地CO2成因问题-兼答陈建渝 教授.天然气地球科学,14(5):412-415.
- 黄保家,李绪深,易平,等,2005.莺歌海盆地乐东气田天然气 地化特征和成藏史.石油与天然气地质.26(4):524-529.
- 黄善炳,1996.金湖凹陷阜宁组砂岩中片钠铝石特征及对物 性影响,石油勘探与开发,23(2):32-34.
- 贾大成,丘学林,胡瑞忠,等,2003.北部湾玄武岩地幔源区 性质的地球化学示踪及其构造环境.热带海洋学报,22 (2):30-39.
- 孙玉梅,郭廼嬿,1998.莺歌海盆地CO₂气成因探讨.中海 海上油气(地质),12(3):159-163.
- 田冬梅,姜涛,张道军,等,2017.海底水道特征及其成因机制:以莺歌海盆地乐东区莺歌海一段为例.地球科学, 42(1):130-141.
- 王振峰,何家雄,张树林,等,2004.南海北部边缘盆地CO₂成因 及充注驱油的石油地质意义.石油学报,25(5):48-53.
- 谢玉洪,张迎朝,徐新德,等.2014.莺歌海盆地高温超压大 型优质气田天然气成因与成藏模式—以东方13-2优质 整装大气田为例.中国海上油气,26(2):1-5,34.
- 尤丽,刘才,钟佳,等,2017. 琼东南盆地西区梅山组海底扇 岩相一地球化学特征及源区意义.地球科学,42(9): 1531-1540.
- 朱炳泉, 王慧芬, 1989. 雷琼地区 MORB-OIB 过渡型地幔源火山 作用的Nd-Sr-Pb同位素证据. 地球化学, 3:193-201.