

塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩中黄铁矿的成因

朱东亚, 孟庆强

(中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:塔里木盆地下古生界(特别是奥陶系)碳酸盐岩地层中常见大量自生黄铁矿存在于碳酸盐岩、裂缝和溶蚀孔洞以及岩溶角砾和岩溶孔洞充填砂泥碎屑物质中。根据产状和硫同位素值,黄铁矿可分为两组,一组的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $-25.7\text{‰} \sim -4.7\text{‰}$,平均为 -17.6‰ ,为细菌硫酸盐还原作用(BSR)成因,发生在碳酸盐岩被抬升至地表接受岩溶改造的时期;另一组的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 $+11.2\text{‰} \sim +31.3\text{‰}$,平均为 21.8‰ ,是受岩浆作用的影响,在热化学硫酸盐还原作用(TSR)下形成的。通过分析认为塔里木盆地下古生界地层天然气中较高含量的 H_2S 主要是TSR作用的产物。

关键词:塔里木盆地,碳酸盐岩,黄铁矿,硫同位素,BSR,TSR

中图分类号: P578.2⁺92; P588.24⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)05-0516-09

Genesis of pyrite in Ordovician carbonate of the Tarim Basin

ZHU Dong-ya and MENG Qing-qiang

(Institute of Petroleum Production and Exploration, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: Large amounts of pyrites frequently found in Lower Paleozoic (especially in Ordovician) carbonates of the Tarim Basin occur in carbonate, fractures, dissolution pores, karst breccias or cave fillings of sand and mud clasts. The pyrites are present as dispersed grains with sizes up to several millimeters. Studies of the extensively existent pyrites not only can determine the process of the associated fluids but also are of great significance in discussing the origin of the extensively-concerned high concentration of H_2S in natural gas within the Ordovician carbonates. In this paper, the modes of occurrence of the pyrites were described in detail and the sulfur isotope composition was analyzed. 18 pyrite samples for sulfur isotope analysis were collected from cores of different wells, among which 13 are located in the Tabei uplift, and 5 in the Tazhong uplift. According to the modes of occurrence and sulfur isotope composition, the pyrites can be divided into two groups. The first group occurs in karst breccias or in sand and mud clasts and is thought to be associated with surface meteoric karstification. The $\delta^{34}\text{S}$ values of the first group range from -25.7‰ to -4.7‰ , -17.6‰ on average. According to modes of occurrence and sulfur isotope composition, the first group is probably a product of bacterial sulfate reduction (BSR). It is thought that the BSR might have taken place under the condition of relatively low temperature when the carbonate was uplifted to surface or subsurface and altered by meteoric waters. The second group of pyrites principally occur in fractures of carbonates and are sometimes coexistent with calcite veins where the homogenization temperature of the fluid inclusions is relatively high. The values of the second group range from $+11.2\text{‰}$ to 31.3‰ , 21.8‰ on average. The modes of occurrence and sulfur isotope composition show that the second group might be a product of thermochemical sulfate reduction (TSR). The TSR is considered to have taken place under a condition of relatively high temperature in association with magmatic activities. The sulfur involved in both BSR and TSR is thought to have originated from anhydrite or sulfate in the formation water

收稿日期: 2010-01-28; 修订日期: 2010-04-21

基金项目: 国家重大专项(2008ZX05005-001); 中国石化海相前瞻性项目(G8804-07-ZS-0018)

作者简介: 朱东亚(1975-)男,汉族,博士,从事流体作用与油气成藏方面的研究, E-mail: zhudy@pepris.com

which was extensively existent in Cambrian, Ordovician and Carboniferous strata. High concentration of H_2S was found in the Ordovician carbonate which contains large amounts of pyrites. For instance, the measured concentration of H_2S is up to 102 908.17 mg/m³ in the natural gas produced from the Ordovician carbonate of the T740 well which is located in the main area of the Tahe oilfield in the Tabei uplift. The area with high concentration of H_2S is also the area with extensive magmatic activity. According to sulfur isotope composition and its relation with the distribution of igneous rocks, the high concentration of H_2S in the natural gas in Lower Paleozoic carbonates of the Tarim Basin is considered to be predominately the product of TSR.

Key words: Tarim Basin; carbonate; pyrite; sulfur isotope; BSR; TSR

无论在火成岩、变质岩还是在沉积岩中,黄铁矿都是一种很常见的矿物,其形成机制复杂多样,所需 S^{2-} 既有可能来源于地幔深部脱气作用(魏菊英等, 1988),也有可能是有机质脱硫、细菌硫酸盐还原作用(BSR)或热化学硫酸盐还原作用(TSR)的产物(蔡春芳等, 2005, 2007)。塔里木盆地地下古生界地层中(特别是奥陶系碳酸盐岩中)见有大量的自生黄铁矿颗粒,通过分析其矿物学和硫同位素组成特征,可以进一步揭示塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩成岩演化过程中的流体活动特征。

在黄铁矿广泛发育的奥陶系碳酸盐岩地层中也见有较高含量的 H_2S ,如在塔北隆起阿克库勒凸起主体区的 T740 井,产于奥陶系的天然气中 H_2S 含量高达 102 908.17 mg/m³(中国石化西北油气分公司资料室分析化验室实测数据)。所以,对黄铁矿的研究对认识广泛关注的天然气中高含量 H_2S 的成因(Cai *et al.*, 2001;朱光有等, 2004;刘勇等, 2005)也有一定的意义。本文根据黄铁矿产状特征和硫同位素组成研究了黄铁矿的成因,并探讨了其形成机制。

1 样品及方法

黄铁矿以多种形式赋存于塔里木盆地地下古生界地层中,特别是在奥陶系碳酸盐岩地层中最为常见。黄铁矿大小从细小的分散颗粒到几个 mm 大小颗粒不等,充填在碳酸盐岩中、层面上、裂缝面上、岩溶角砾中、溶洞充填砂泥质碎屑物质中,或者与方解石脉共生。本次研究选取了塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩岩心中各种不同产状的 18 个黄铁矿样品,用于硫同位素分析,各样品特征见表 1。其中,取自中 16 井、TZ18 井、TZ12 井和 TZ1 井的 5 个样品位于塔里木盆地塔中隆起的卡塔克凸起,其他样品位于塔北隆起的阿克库勒凸起。

硫同位素在中国地质科学院矿产资源研究所同位

素重点实验室完成。含黄铁矿的样品经过破碎后,在双目镜下挑选黄铁矿单矿物颗粒,粉碎至 60~80 目。以 Cu_2O 做氧化剂制备测试样品,用 MAT-251 质谱仪测定,采用 VCDT 国际标准,分析精度高于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

2 结果与讨论

2.1 黄铁矿产状

塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩地层中的黄铁矿发育非常广泛,产状类型也多种多样。在碳酸盐岩、碳酸盐岩中的泥质条带、碳酸盐岩裂缝中都可见到黄铁矿。岩心样品上可见,这些黄铁矿或呈分散的细小的粒状,一般几个毫米大小(图 1a 和 1b),或呈大的立方体自形晶体产出,大小可达 1 cm(图 1c 和 1d)。

塔里木盆地塔北和塔中隆起区的奥陶系碳酸盐岩在加里东中期、海西早期、海西晚期分别受到构造抬升作用影响而暴露至地表,遭受地表大气降水岩溶作用(张抗, 2001;林忠民, 2002;黎平等, 2003;钱一雄等, 2004)。部分黄铁矿产出的奥陶系碳酸盐岩中可以见到典型岩溶作用现象,如砂泥质碎屑物质充填、岩溶角砾、岩溶洞穴等(图 1c 和 1d)。部分黄铁矿沿着裂缝产出,并与方解石脉呈共生关系(图 1a 和 1b)。

2.2 硫同位素组成特征

黄铁矿硫同位素分析测试结果见表 1。从表 1 可以看出硫同位素值变化范围较大,从 -25.7‰ ~ 31.3‰ 。总体上看可以分成两组,一组样品在硫同位素组成上亏损 ^{34}S ,其 $\delta^{34}S$ 值范围为 -25.7‰ ~ -4.7‰ ,平均为 -17.6‰ ;另一组样品在硫同位素组成上富集 ^{34}S ,其 $\delta^{34}S$ 值范围为 $+11.2\text{‰}$ ~ $+31.3\text{‰}$,平均为 21.8‰ 。

通常黄铁矿的形成是 Fe^{2+} 与 S^{2-} 离子结合的产物。 Fe^{2+} 可能来自碳酸盐岩中夹杂的泥质(如泥质薄层、泥质条纹等)或者一些含铁的碎屑矿物(Cai *et*

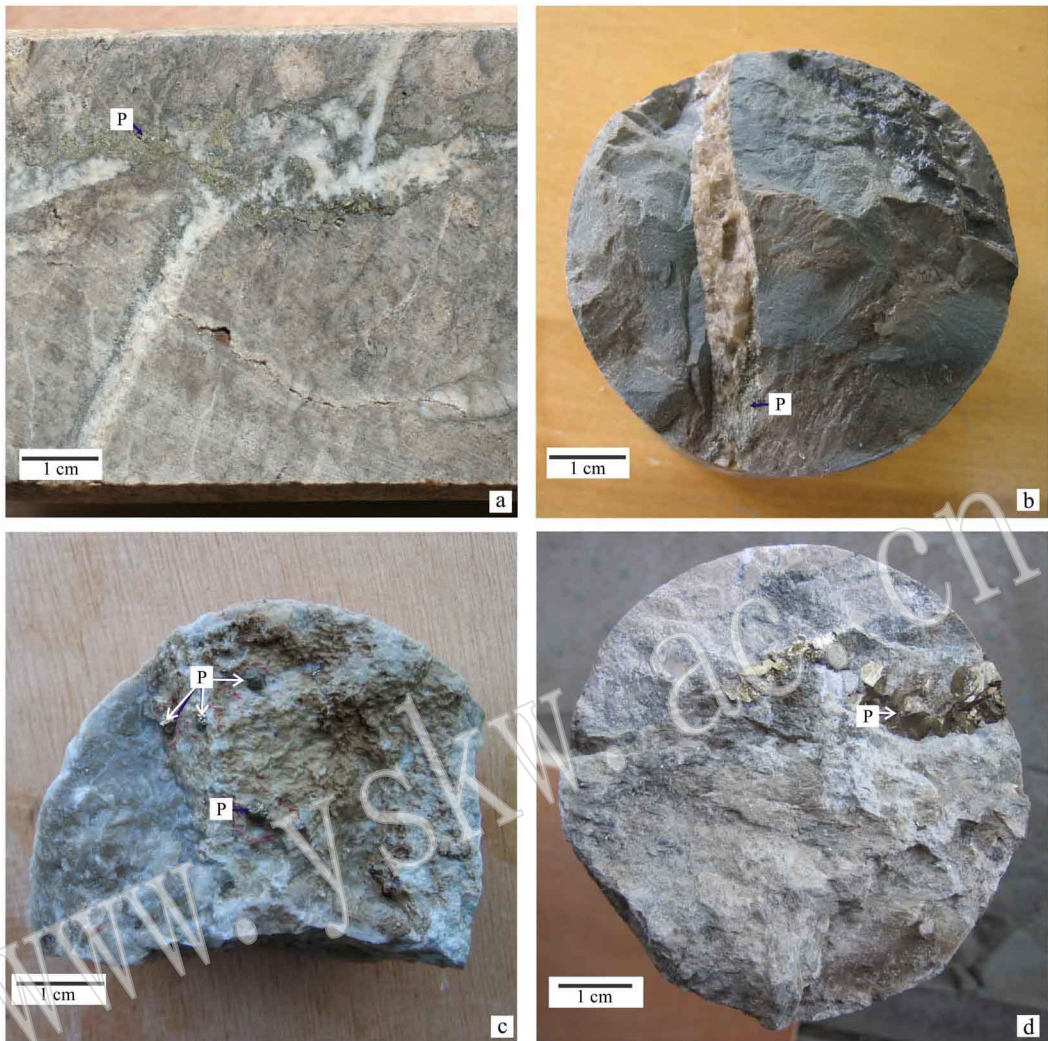


图1 塔里木盆地奥陶系碳酸盐岩中不同类型黄铁矿岩心照片

Fig. 1 Photos of the Ordovician carbonate cores with pyrites of different modes of occurrence

a—灰岩裂缝中的细粒黄铁矿(P),与方解石脉共生,S115井,5 845.51 m, O₃; b—泥质灰岩裂缝中的细粒黄铁矿,与方解石脉共生,TZ12井,4 816.00 m, O₃; c—白云岩中的粒状黄铁矿,产于岩溶洞穴充填砂泥碎屑物中,中4井,3 609.96 m, O₁; d—灰岩岩溶角砾中的自形粒状黄铁矿,S83井,5 520.31 m, O₁

a—fine-grained pyrite(P) co-occurring with calcite veins in the fracture of limestone, well S115, 5 845.51 m, O₃; b—fine-grained pyrite(P) co-occurring with calcite veins in the fracture of mud limestone, well TZ12, 4 816.00 m, O₃; c—pyrite grains in cave-fillings of sand and mud clasts in dolomite, well Zhong4, 3 609.96 m, O₁; d—euhedral pyrite grains in karst breccia of limestone, well S83, 5 520.31 m, O₁

al., 2001)。S²⁻可能来自于某种类型的水溶液或者某种作用机制所形成的H₂S,其可能来源包括深部岩浆火山作用、有机质的脱硫作用、细菌硫酸盐还原作用(BSR)或热化学硫酸盐还原作用(TSR)等。

前人研究表明,超镁铁质岩 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为1.2‰,基性岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为2.7‰,石陨石 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为-5.6‰~2.6‰(丛柏林,1979;孟祥金等,2006)。火山气体总硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为+2.2‰

$\pm 0.3\text{‰}$ (魏菊英等,1988),气体中的H₂S的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-1.2‰~5.5‰(Nakai and Jensen, 1967)。本次研究中无论贫³⁴S还是富³⁴S的黄铁矿都与深部岩浆火山作用成因的硫在硫同位素组成上有着显著的差别,所以这些黄铁矿中的硫不太可能来自深部岩浆火山作用。

通常情况下,有机成因有关的H₂S的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与富硫于酪根和原油中的硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为接近(Orr,

表 1 塔里木盆地黄铁矿产状和硫同位素组成

Table 1 Modes of occurrence and sulfur isotope composition of pyrites in the Tarim Basin

采样位置		层位	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	产状	岩溶发育	
构造位置	井位					
塔北隆起 阿克库勒 凸起	YQ5	O ₁₋₂ y	31.3	黄灰色微晶云质灰岩中见有粒状的黄铁矿	岩溶发育	
	AD6	O ₂ y	11.2	浅灰色具有薄的泥纹的生屑泥晶灰岩,近乎垂直的 裂缝面上见有粒状黄铁矿		
	AD12	O ₁₋₂ y	-24.8	黄灰色泥晶灰岩裂缝中见方解石脉和黄铁矿		
	AD2	O ₃ g	12.1	浅灰色瘤状泥晶灰岩中泥质薄层中的黄铁矿		
	S94	O ₁	-9.4	岩溶洞穴充填的灰色细砂岩夹灰岩角砾,灰岩角砾和砂岩 接触面上见有 2~3 mm 大小的颗粒状黄铁矿		
	S86	O ₁	25.5	浅灰色泥晶灰岩中的黄铁矿		
	S78	O ₁	-25.7	浅灰色灰岩裂缝面上见有颗粒状黄铁矿		
	S115	O ₃ g	-4.7	含有泥纹的灰色泥晶灰岩中见有黄铁矿		
	S91	O ₁	22.2	泥晶灰岩中有小的方解石脉并伴生黄铁矿		
	S81	O ₁	-14.7	灰色溶洞充填的含砾泥质砂岩中见粒状黄铁矿		
塔中隆起 卡塔克 凸起	S15	O ₁	28.4	中粗晶白云岩中的黄铁矿	岩溶发育	
	S115	O ₃ l	25.1	泥晶灰岩裂缝中充填方解石脉和黄铁矿		
	T601	O ₁	-7.3	黄灰色钙质角砾岩中见大量的黄铁矿		
	中 16	O ₁	18.3	黑色粗玄岩孔缝中的黄铁矿,与孔中的方解石共生		
	TZ18	O ₁	-24.1	灰色粉细晶白云岩裂缝面上见黄铁矿		
	TZ12	O ₁	-22.4	浅灰色白云岩裂缝面上见黄铁矿		
	TZ12	O ₁	22.3	浅灰色泥晶灰岩裂缝中见方解石脉和黄铁矿		
	TZ1	O ₁	-15.2	灰棕色灰岩裂缝中见方解石脉中和黄铁矿		
				5 891.69~5 898.20 m 见岩溶洞穴充填灰色细砂岩和灰岩角砾		
				6 445.13~6 450.49 m 见岩溶洞穴充填方解石		
			5 366~5 376 m 见未充填岩溶洞穴			
			6 159.96~6 163.95 m 见未充填岩溶洞穴			
			5 706.62~5 710.78 m 见岩溶洞穴充填绿灰色砂泥岩			
			5 594.23~5 594.42 m 见被绿灰色灰质泥岩等充填的岩溶洞穴			
			4 754~4 768.3 m 缝洞充填泥质,方解石和黄铁矿			
			下奥陶统岩心上裂缝、溶洞发育,部分可见泥质充填			
			大量溶蚀孔洞发育			

1977)。实测 TD2 井寒武系干酪根硫同位素值为 22.5‰,TZ12 井奥陶系干酪根的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.86‰ (蔡春芳等 2005)。从硫同位素组成上可以看出,塔里木盆地黄铁矿可能为干酪根热降解成因,但从量上来看,有机成因不大可能形成塔里木盆地大量的 H_2S 和黄铁矿(刘勇等 2005;蔡春芳等 2007)。

硬石膏在塔里木盆地寒武、奥陶纪以及石炭纪地层中广泛存在,如位于塔里木盆地塔中地区的塔参 1 井揭示寒武系 6 849.0~7 088.0 m 深层段发育大量的膏质白云岩或者白云质膏盐岩层;位于巴楚地区的和田 1 井揭示寒武系 6 161.0~6 751.0 m 深层段也发育大量的膏质白云岩或者白云质膏盐岩层。在下古生界地层水中也可以检测到一定含量的 SO_4^{2-} ,如 S115 井奥陶系地层水中检测到 SO_4^{2-} 含量达 6 000 mg/L,塔深 1 井寒武系地层水中检测到 SO_4^{2-} 含量达 8 000 mg/L。在硫酸盐还原菌以及热作用下,石膏或者地层水中的 SO_4^{2-} 可以发生还原作用形成还原状态的 S(如 H_2S),两种还原作用分别为细菌硫酸盐还原作用(BSR)和热化学硫酸盐还原作用(TSR),是形成黄铁矿的两种可能的作用机制。下面将分别加以讨论。

2.3 BSR 作用

BSR 是在硫酸盐还原菌作用下发生的硫酸盐还原反应,这个过程中需要有机酸(Jobson *et al.*, 1979;Cai *et al.*, 2002)或甲烷(Aharon and Fu, 2000;Boetius *et al.*, 2000;Cai *et al.*, 2002)参与。有机酸参与的反应式为: $2[\text{CH}_2\text{O}] + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$,甲烷参与的反应式为: $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

BSR 过程中,细菌首先倾向于还原硫酸根中较轻的硫(Pierre *et al.*, 2000),引起 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 之间强烈的硫同位素分馏效应(Machel *et al.*, 1995),产生 ^{34}S 亏损的硫化物,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值可强烈偏负。现代海洋溶解硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值非常稳定,约 +20‰,在深海、静海环境,细菌还原形成的 H_2S 和硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -40‰~-19‰,浅海环境,细菌还原形成的 H_2S 和硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为 -5‰(郑永飞等, 2000)。东海区浅层沉积物中 BSR 作用所形成黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 -17.149~-33.240‰之间(陆红锋等, 2007)。美国东南远海的 Blake Ridge 水合物区 BSR 作用形成的黄铁矿的值在 -26.2~-42.7‰之间(Pierre *et al.*, 2000)。

塔里木盆地亏损 ^{34}S 的一组黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 -25.7‰~-4.7‰。从同位素组成上看,该组黄铁矿应该为 BSR 作用的产物。沉积地层中 BSR 作用形成的黄铁矿在其他盆地中也有发现,如 Bechtel 等(2001)研究也发现了德国 Sangerhausen 盆地二叠系碳酸盐岩中 BSR 成因的黄铁矿,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围为 -40‰~-28‰。

BSR 通常发生在盐度较低、严格缺氧环境, H_2S 浓度低于 5%(Machel *et al.*, 1995; Peters and Fowler, 2002),温度为 0 到 60℃~80℃的条件下(Machel *et al.*, 1995; Machel, 2001; Peters 和 Fowler, 2002)或低于 100℃ 的温度条件下(Trudinger and Chambers, 1985);在现代热液活动体系中,超过 100℃ 时就没有检测到 BSR 的发生(Weber and Jørgensen, 2002)。所取样品现今埋藏深度多在 5 000~6 000 m,以地温梯度 2℃/100 m(李慧莉等 2005),地表温度 20℃ 计算,温度大约在 120℃~140℃ 之间,已经超过了 BSR 作用温度范围。另外,奥陶系地层水有较高的矿化度,平均值高于海水的矿化度(曾溅辉等 2008),也可能不利于 BSR 的发生。

但塔里木盆地塔北和塔中隆起区在地质历史上经历了多期次的抬升剥蚀,奥陶系碳酸盐岩分别在加里东中晚期、海西早期以及海西晚期抬升至地表,发生大规模的岩溶作用(张抗, 2001;林忠民, 2002;黎平等, 2003;钱一雄等, 2004)。岩溶发育时期,奥陶系碳酸盐岩处于地表或近地表环境下,受到大气降水的影响,其温度和盐度都有利于硫酸盐还原菌的生长。本次研究中,亏损 ^{34}S 的黄铁矿样品一般都赋存在裂缝面上、灰岩岩溶角砾或洞穴砂泥质充填物中,所在井位都揭示了不同类型岩溶作用产物(表 1)。由此可以推测,BSR 作用发生在加里东中期、海西早期或海西晚期等岩溶作用时期。

2.4 TSR 作用

TSR 作用一般认为是在较高温度下,地层中的硫酸盐类矿物(如硬石膏)中的硫在有机质(气态烃或液态烃)作用下发生还原,由 SO_4^{2-} 状态还原成 S^{2-} 状态(Worden *et al.*, 1995;Cai *et al.*, 2001;蔡春芳等 2005)。其总反应方程为(蔡春芳等 2005): $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 1.33(-\text{CH}_2) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{gas}) + 1.33\text{CO}_2(\text{gas}) + 1.33\text{H}_2\text{O}$ 。

TSR 过程中,还原产物 S^{2-} 和反应物 SO_4^{2-} 之间会发生一定程度的硫同位素分馏(Orr, 1977),结果会使 S^{2-} 在一定程度上亏损 ^{34}S ,但分馏可能会比较

弱(Cross and Bottrell, 2000)。从海水中沉积形成的硬石膏的硫同位素组成在全球范围内都较为一致,寒武-奥陶系硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致在 25‰~35‰之间(Claypool *et al.*, 1980),塔里木盆地寒武系和奥陶系硬石膏实测数据分别为 33.7‰和 26‰(Cai *et al.*, 2001)。塔里木盆地富 ^{34}S 一组黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为 11.2‰~31.3‰,接近但略低于寒武-奥陶系地层中硬石膏的值。从黄铁矿硫同位素组成可以判断,富 ^{34}S 的黄铁矿中的 S^{2-} 为 TSR 作用的产物。

实验研究表明,TSR 反应一般需要 175℃ 以上的温度条件(Toland, 1960; Goldhaber and Orr, 1995),低于该温度,没有可观察到的 TSR 反应(Trudinger and Chambers, 1985)。实际上,多数成功的 TSR 实验是在高于 220℃ (Toland, 1960; Kiyosu *et al.*, 1990; Goldhaber and Orr, 1995; Trudinger and Chambers, 1985; Kiyosu and Krouse, 1993; Cross *et al.*, 2004)的条件下进行的。受催化剂等因素的影响,如 Cu、Fe 等金属、蒙脱石、Cu-卟啉、 H_2S 、元素硫(Trudinger and Chambers, 1985; Kiyosu and Krouse, 1993; Goldhaber and Orr, 1995)和水(Worden *et al.*, 1996; Seewald, 2003),实际地质过程中 TSR 可能会在较低的温度下就可以进行(Worden *et al.*, 1995; Heydari, 1997; Cai *et al.*, 2001; Seewald, 2003),但高温无疑是较为有利的一个条件。

在塔里木盆地漫长的演化历史中,发生过 4 期重要地质热事件,分别在震旦-寒武纪、早奥陶世、二叠纪和白垩纪(陈汉林等, 1997)。特别是二叠纪,火山活动在整个塔里木盆地,包括西部、北部、塔中等地区广泛存在(贾承造, 1997)。本次研究所采集黄铁矿样品的塔北隆起阿克库勒凸起和塔中隆起卡塔克凸起都有强烈的岩浆火山活动,有大量钻井钻遇二叠纪火山岩。岩浆火山活动及岩浆火山活动期间及期后的热液流体活动,使寒武-奥陶系地层温度得以提高,如一些热液矿物流体包裹体均一温度可达 200℃ 以上(叶德胜, 1992; 钱一雄等, 2006; Jin *et al.*, 2006; 朱东亚等, 2008)。较高的温度不但保证了 TSR 的发生,而且还能加速其进行。TSR 作用发生在水溶液中,该反应实际上是硬石膏边溶解、边被还原的过程(蔡春芳等, 2005)。岩浆火山活动有关的热作用会使地层中的流体发生快速的热对流,加快了硬石膏的溶解和反应产物的迁出,进一步加快了 TSR 的进行。

3 H_2S 的成因

黄铁矿产状和硫同位素特征表明塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩地层中常见的黄铁矿既有 BSR 也有 TSR 成因。BSR 作用发生在地表岩溶作用环境中,TSR 作用则受岩浆火山作用影响。类似的例子为加拿大 Alberta 盆地,在泥盆系 Nisku 地层中同时见到 BSR 和 TSR 作用形成的黄铁矿,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值位于 -35‰~+20‰之间(Riciputi *et al.*, 1996)。

塔里木盆地塔中和塔北隆起奥陶系碳酸盐岩油气藏中存在大量的 H_2S 气体,其中塔北地区塔河油田 T740 井奥陶系天然气中 H_2S 含量可高达 102 908.17 mg/m³(体积分数约为 6.8%)。BSR 作用下形成的 H_2S 通常不会高于气体组分的 3%(Cai *et al.*, 2001)。所以,塔里木盆地高浓度的 H_2S 含量不是只靠 BSR 作用所能达到的。塔里木盆地 BSR 作用发生在奥陶系碳酸盐岩暴露在地表时期,由此形成的 H_2S 气体在缺少封盖的条件下也不易保存下来,但与 Fe^{2+} 结合形成的黄铁矿则能很好地保存下来。

从前面的分析也可以看出,无论是在 BSR 作用还是 TSR 作用过程中,都会先形成 H_2S ,其中的 S^{2-} 与地层中的 Fe^{2+} 结合进一步形成黄铁矿。 S^{2-} 的硫同位素组成是分析两者成因联系的纽带。

蔡春芳等(2007)研究表明塔中地区 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为 +15‰~+18.5‰,刘勇等(2005)研究表明塔河地区 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围为 +8.9‰~+21.5‰之间,其硫同位素组成与富 ^{34}S 一组黄铁矿硫同位素组成相近,表明属于 TSR 成因的范畴。塔河地区天然气中 H_2S 含量较高的井位主要分布在塔河地区的西北部和西南部,而该区域也是火山岩发育的区域(图 2),也表明了 TSR 作用可能受到了岩浆火山活动的影响。

4 结论

塔里木盆地地下古生界碳酸盐岩地层中广泛发育的自生黄铁矿兼有细菌硫酸盐还原作用(BSR)和热化学硫酸盐还原作用(TSR)两种成因类型。BSR 作用发生在碳酸盐岩抬升至地表遭受岩溶改造的环境中,而 TSR 作用则受到了岩浆火山活动热作用的影响。塔里木盆地地下古生界天然气中高含量的 H_2S 气体则主要是 TSR 作用的产物。

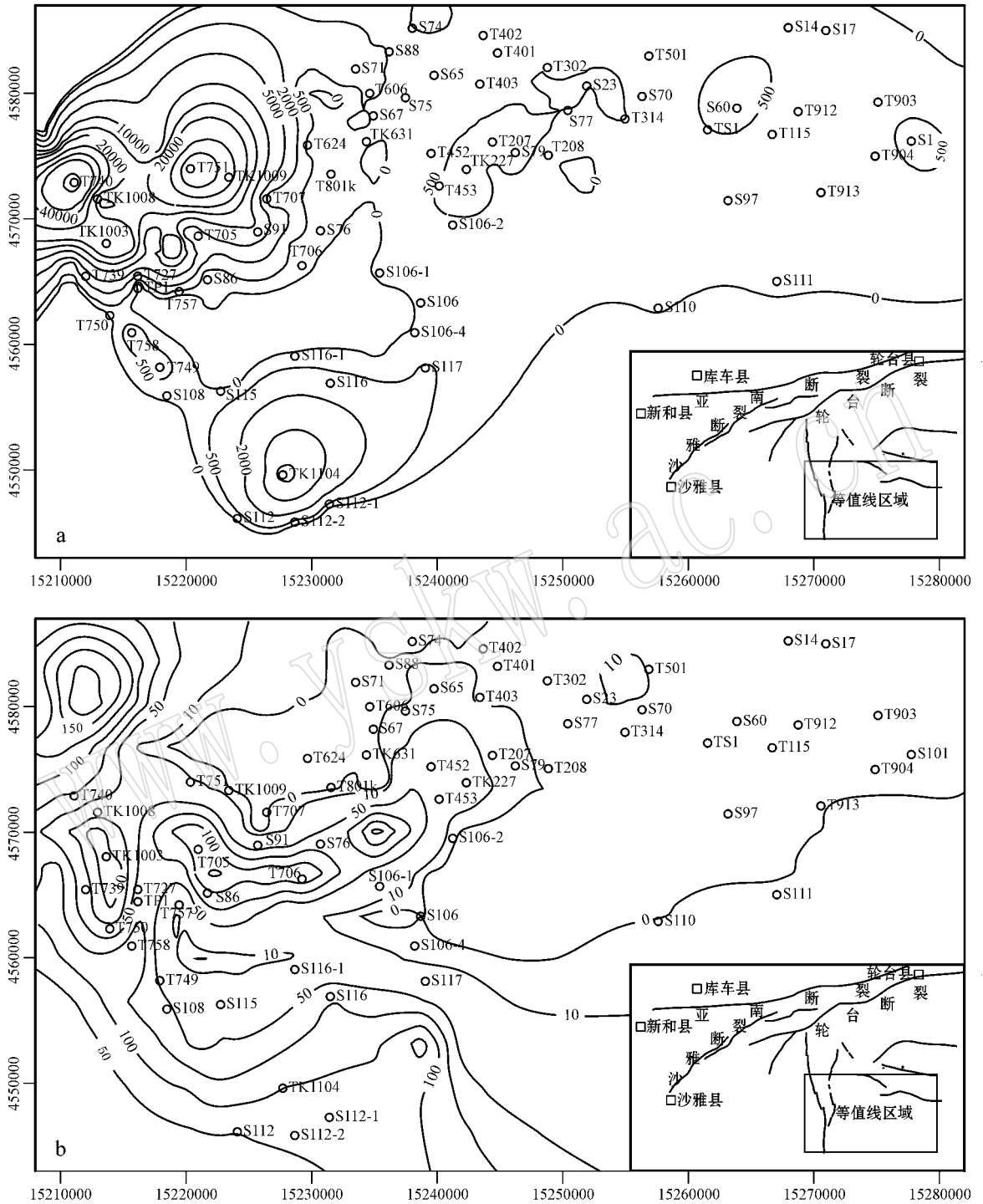


图 2 塔里木盆地塔河地区天然气中 H₂S 含量和火成岩厚度分布图

Fig. 2 Distribution of H₂S concentrations in gas and thickness of igneous rocks in the Tahe oilfield

a—天然气中硫化氢含量等值线图,等值线刻度单位为 mg/m³; b—火山岩厚度等值线图,等值线单位为 m,两幅图中的坐标均为大地坐标,右下角给出了塔北隆起区构造简图和等值线图所在位置

a—the contour of H₂S concentrations in the natural gas (in mg/m³); b—the contour of igneous rock (in m); the coordinate in the two figures is geodetic coordinate; the structural diagram of Tabei uplift and the location of contour map are demonstrated in the lower right of each figure

References

- Aharon P and Fu B. 2000. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 : 233~246.
- Bechtel A , Yuzhuang Sun , Püttmann W , *et al.* 2001. Isotopic evidence for multi-stage base metal enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin , Germany [J]. *Chemical Geology*, 176 : 31~49.
- Boetius A , Ravensschlag K , Schubert C J , *et al.* 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane [J]. *Nature*, 407 : 623~626.
- Cai C F , Hu W S and Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambrian-Ordovician carbonates in Central Tarim [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 18 : 729~741.
- Cai C F , Worden R H , Wang Q H , *et al.* 2002. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of nature gas in the Hetianhe Field , Bachu uplift of the Tarim Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 33 : 1415~1427.
- Cai Chunfang and Li Hongtao. 2005. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basin : a review [J]. *Advance in Earth Sciences*, 20 (5) : 14~19 (in Chinese with English abstract).
- Cai Chunfang , Wu Guanghui , Li Kaikai , *et al.* 2007. Thermochemical sulfate reduction and origin of sulfur in crude oils in Palaeozoic carbonates [J]. *Bulletin of Mineralogy , Petrology and Geochemistry*, 26 (1) : 44~48 (in Chinese with English abstract).
- Chen Hanlin and Jia Chengzao. 1997. Studies on geothermal events in Tarim Basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 42 (10) : 1096~1099 (in Chinese).
- Claypool G E , Holsen W T , Kaplan I R , *et al.* 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 28 : 199.
- Cong Bolin. 1979. *Magmatic Activity and Igneous Rock Assemblage* [M]. Beijing : Geological Publishing House , 355 (in Chinese).
- Cross M M and Bottrell S H. 2000. Reconciling experimentally observed sulphur isotope fractionation during thermochemical sulphate reduction (TSR) with field data : A " steady-state " model of isotopic behavior [J]. *Journal of Conference Abstracts*, 5 (2) : 325.
- Cross M M , Manning D A C , Bottrell S H , *et al.* 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR) : Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs [J]. *Organic Geochemistry*, 35 : 393~404.
- Goldhaber M B and Orr W L. 1995. Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary H₂S [A]. Vairavamurthy M A and Schoonen M A. *Geochemical Transformations of sedimentary Sulfur* (ACS Symposium series 612) [C]. Washington DC : American Chemical Society.
- Heydari E. 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation , Upper Jurassic Smackover Formation , Black Creek field , Mississippi [J]. *AAPG Bulletin*, 81 : 26~45.
- Jia Chengzao. 1997. *Structure Characteristics and Oil and Gas in Tarim Basin of China* [M]. Beijing : Petroleum Industry Press , 156~165 (in Chinese).
- Jin Zhijun , Zhu Dongya , Zhang Xuefeng , *et al.* 2006. Hydrothermal fluoritized Ordovician carbonates as reservoir rocks in the Tazhong area , center Tarim basin , NW China [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 29 (1) : 27~40.
- Jobson A M , Cook F D and Westlake D W S. 1979. Interaction of aerobic and anaerobic bacteria in petroleum biodegradation [J]. *Chemical Geology*, 24 : 355~465.
- Kiyosu Y , Krouse H R and Vial C A. 1990. Carbon isotope fractionation during oxidation of light hydrocarbon gases : Relevance to thermochemical sulfate reduction in gas reservoirs [A]. Orr W L and White C M. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuel* [C]. Washington DC : American Chemical Society , 633~641.
- Kiyosu Y and Krouse H R. 1993. Thermochemical reduction and sulfur isotopic behavior of sulfate by acetic acid in the presence of native sulfur [J]. *Geochemical Journal*, 27 : 49~57.
- Li Huili , Qiu Nansheng , Jin Zhijun , *et al.* 2005. Geothermal History of the Tarim Basin [J]. *Oil and Gas Geology*, 26 (5) : 613~617 (in Chinese with English abstract).
- Li Ping , Chen Jingshan and Wang Zhenyu. 2003. Study on types of Ordovician carbonate reservoir and constrains of carbonate reservoir formation [J]. *Gas Exploration and Development*, 26 (1) : 37~42 (in Chinese with English abstract).
- Lin Zhongmin. 2002. Formation conditions of large-scale oil/gas pool in Ordovician carbonate rock in the Tahe Oil Field , Tarim Basin [J]. *Geological Review*, 48 (4) : 372~376 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yong , Yang Suju and Ma Dongchen. 2005. Genesis of H₂S and distribution characteristics in Tahe oilfield [A]. *Scientific Research Report of SINOPEC* [C], 47 , 62 (in Chinese).
- Lu Hongfeng , Liu Jian , Chen Fang , *et al.* 2007. Authigenic pyrites from the shallow sediments in Dongsha area of South China Sea : Implications for gas hydrates occurrence [J]. *Geological Research of South China Sea*, 53~58 (in Chinese with English abstract).
- Machel H G , Krouse H R and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry*, 8 : 373~389.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights [J]. *Sedimentary Geology*, 140 (1~2) : 143~175.
- Meng Xiangjin , Hou Zengqian and Li Zhenqing. 2006. Sulfur and lead isotope compositions of the Qulong porphyry copper deposit , Tibet : implications for the sources of plutons and metals in the deposit [J]. *Acta Geologica Sinica*, 80 (4) : 554~558 (in Chinese with English abstract).
- Nakai N and Jensen M L. 1967. Sources of atmospheric sulfur compounds [J]. *Geochemical Journal*, 1 : 199~210.
- Orr W L. 1977. *Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas* [A]. Campos R and Goni J. *Advances in Organic Geochemistry 1975* [C]. Oxford : Pergamon Press , 571~597.
- Peters K E and Fowler M G. 2002. Application of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management [J]. *Organic Geochemistry*, 33 : 5~36.
- Pierre C , Rouchy J M and Gaudichet A. 2000. Diagenesis in the gas hy-

- drate sediments of Blake Ridge : mineralogy and stable isotope compositions of the carbonate and sulfidemineral[A]. Paull C K , Matsumoto R , Wallace P J , *et al.* Proceedings of the Ocean Drilling Program , Scientific Results[C] , 164 : 139~146.
- Qian Yixiong , Chen Yao , Chen Qianglu , *et al.* 2006. General characteristics of burial dissolution for Ordovician carbonate reservoirs in the northwest of Tazhong area[J]. Acta Petroli Sinica , 27(3) : 47~52 in Chinese with English abstract .
- Qian Yixiong , Chen Yao , Ma Hongqiang , *et al.* 2004. Chemical analysis and origin of calcite filled in fracture and cave with in Ordovician carbonate in Tahe Oil field , Xinjiang[J]. Acta Sedimentologica Sinica , 22(1) : 6~12 in Chinese with English abstract .
- Riciputi L R , Cole D R and Machel H G. 1996. Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation , Alberta , Canada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 60 : 325~336.
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum producing sedimentary basins[J]. Nature , 426 : 327~333.
- Toland W G. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate[J]. Journal of American Chemical Society , 82 : 1911~1916.
- Trudinger P A and Chambers L A. 1985. Low temperature sulphate reduction : biological versus abiologica[J]. Canadian Journal of Earth Science , 22 : 1910~1918.
- Weber A and Jørgensen B B. 2002. Bacterial sulfate reduction in hydrothermal sediments of the Guaymas Basin , Gulf of California , Mexico[J]. Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers , 49(5) : 827~841.
- Wei Juying and Wang Guanyu. 1988. Isotope Geochemistry[M]. Beijing : Geological Publishing House , 153~165(in Chinese).
- Worden R H , Smalley P C and Oxtoby N H. 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C[J]. AAPG Bulletin , 79 : 854~863.
- Worden R H , Smalley P C and Oxtoby N H. 1996. The effect of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbon gas reservoir[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 60 : 3925~3931.
- Ye Dsheng. 1992. The genesis of dolomite of the Qilitage Group(Cambrian-Ordovician) in the north of the Tarim Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica , 10(4) : 77~86(in Chinese with English abstract).
- Zeng Jianhui , Wu Jiong , Yang Haijun , *et al.* 2008. Chemical characteristics of formation water in Tazhong area of the Tarim Basin and their petroleum geological significance[J]. Oil and Gas Geology , 29(2) : 223~229(in Chinese with English abstract).
- Zhang Kang. 2001. Type of Tahe Oil field and exploration play in carbonate of Tarim Basin[J]. Acta Petroli Sinica , 22(4) : 1~6(in Chinese with English abstract).
- Zheng Yongfei and Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing : Science Publishing House , 193~247(in Chinese).
- Zhu Dongya , Jin Zhijun , Hu Wenxuan , *et al.* 2008. Effects of deep fluid on carbonates reservoir in Tarim Basin[J]. Geological Review , 54(3) : 348~354(in Chinese with English abstract).
- Zhu Guangyou , Dai Jinxing , Zhang Shuichang , *et al.* 2004. Research on sour gas in China and its exploration prospects[J]. Nature Gas Industry , 24(9) : 1~4(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡春芳 , 李宏涛. 2005. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. 地球科学进展 , 20(5) : 14~19.
- 蔡春芳 , 邬光辉 , 李开开 , 等. 2007. 塔中地区古生界热化学硫酸盐还原作用与原油中硫的成因[J]. 矿物岩石地球化学通报 , 26(1) : 44~48.
- 陈汉林 , 贾承造. 1997. 塔里木盆地地质热事件研究[J]. 科学通报 , 42(10) : 1096~1099.
- 丛柏林. 1979. 岩浆活动与火成岩组合[M]. 北京 : 地质出版社 , 355.
- 贾承造. 1997. 中国塔里木盆地构造特征与油气[M]. 北京 : 石油工业出版社 , 156~165.
- 李慧莉 , 邱楠生 , 金之钧 , 等. 2005. 塔里木盆地的热史[J]. 石油与天然气地质 , 26(5) : 613~617.
- 黎平 , 陈景山 , 王振宇. 2003. 塔中地区奥陶系碳酸盐岩储层形成控制因素及储层类型研究[J]. 天然气勘探与开发 , 26(1) : 37~42.
- 林忠民. 2002. 塔里木盆地塔河油田奥陶系大型油气藏形成条件[J]. 地质论评 , 48(4) : 372~376.
- 刘勇 , 杨素举 , 马冬晨. 2005. 塔河油田硫化氢成因及分布规律研究[A]. 中国石油化工股份有限公司西北分公司科研成果报告[C]. 乌鲁木齐 , 47 , 62.
- 陆红锋 , 刘坚 , 陈芳 , 等. 2007. 东沙海区浅层沉积物中黄铁矿异常及其意义[J]. 南海地质研究 , 53~58.
- 孟祥金 , 侯增谦 , 李振清. 2006. 西藏驱龙斑岩铜矿 S、Pb 同位素组成 : 对含矿斑岩与成矿物质来源的指示[J]. 地质学报 , 80(4) : 554~558.
- 钱一雄 , 陈跃 , 马宏强 , 等. 2004. 新疆塔河油田奥陶系碳酸盐岩溶洞、裂隙中方解石胶结物元素分析与成因[J]. 沉积学报 , 22(1) : 6~12.
- 钱一雄 , 陈跃 , 陈强路 , 等. 2006. 塔中西北部奥陶系碳酸盐岩埋藏溶蚀作用[J]. 石油学报 , 27(3) : 47~52.
- 魏菊英 , 王关玉. 1988. 同位素地球化学[M]. 北京 : 地质出版社 , 153~165.
- 叶德胜. 1992. 塔里木盆地北部丘里塔格群(寒武系至奥陶系)白云岩的成因[J]. 沉积学报 , 10(4) : 77~86.
- 曾溅辉 , 吴琼 , 杨海军 , 等. 2008. 塔里木盆地塔中地区地层水化学特征及其石油地质意义[J]. 石油与天然气地质 , 29(2) : 223~229.
- 张抗. 2001. 塔河油田性质和塔里木碳酸盐岩油气勘探方向[J]. 石油学报 , 22(4) : 1~6.
- 郑永飞 , 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京 : 科学出版社 , 193~247.
- 朱东亚 , 金之钧 , 胡文瑄 , 等. 2008. 塔里木盆地深部流体对碳酸盐岩储层影响[J]. 地质论评 , 54(3) : 348~354.
- 朱光有 , 戴金星 , 张水昌 , 等. 2004. 中国含硫化氢天然气的研究及勘探前景[J]. 天然气工业 , 24(9) : 1~4.