

doi: 10.3799/dqkx.2010.015

埋藏环境硫酸盐岩岩溶发育的微生物机理

张凤娥, 张 胜, 齐继祥, 张 云, 宋淑红

中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北石家庄 050061

摘要: 针对我国广泛分布的碳酸盐—硫酸盐岩混合建造, 选择其中的硫酸盐岩作为研究对象, 通过室内水—岩和水—岩—细菌两个封闭系统的硫酸盐岩溶蚀模拟实验, 模拟了细菌数、温度、时间等因素对反应系统水化学组分的影响, 研究了两个系统内的地球化学作用。结果表明, 水—岩系统内发生的是硫酸盐岩溶解作用; 水—岩—细菌系统内发生了细菌硫酸盐还原作用和细菌硫酸盐还原驱动的硫酸盐岩溶解作用, 导致埋藏环境硫酸盐岩岩溶的发育, 进而增强了与硫酸盐岩共生的碳酸盐岩的渗透性。研究成果开拓了油气储层古岩溶研究的新思路。

关键词: 硫酸盐岩岩溶; 硫酸盐还原菌; 细菌硫酸盐还原; 水—岩—细菌系统; 埋藏环境; 水文地质。

中图分类号: P641; X141

文章编号: 1000-2383(2010)01-00146-09

收稿日期: 2009-06-13

Bacterial Mechanism of the Development of Sulfate Karst in Burial Environment

ZHANG Feng-e, ZHANG Sheng, QI Ji-xiang, ZHANG Yun, SONG Shu-hong

Institute of Hydrogeology & Engineering Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China

Abstract: The present work is designed to simulate the dissolution of sulphate rock under various conditions of different bacterial cell numbers, temperatures and reaction times both in water-rock and water-rock-bacteria systems by laboratory experiment. The results show that chemical dissolution of sulphate rock is dominated in water-rock system, while bacterial sulphate reduction process and the dissolution of sulphate rock driven by bacterial sulphate reduction are dominated in water-rock-bacteria system. The dissolution of sulphate rock driven by bacterial sulphate reduction results in the formation of sulphate karst, which enhances the permeability of carbonate rock coexisted with sulphate rock. The research is an insight into biokarst, which provides a new perspective for the field of petroleum geology.

Key words: sulfate karst; sulfate-reducing bacteria (SRB); bacterial sulfate reduction; water-rock-bacteria system; burial environment; hydrogeology.

0 引言

研究表明, 相当数量的油气储层均与白云岩的表生溶解和埋藏溶解作用有关, 这些白云岩往往都与石膏或硬石膏伴生(黄思静等, 1996)。埋藏环境油气储层的成因, 研究者已经从碳酸盐岩的溶蚀反应机理等方面进行了深入的研究, 并提出超压流体溶蚀碳酸盐岩的新观点(何生等, 2009)。然而, 以往研究的重点在于碳酸盐岩, 忽视了其中硫酸盐岩的溶蚀对储层次生孔隙形成所起的作用, Palmer and

Palmer(2004)提出, 应将碳酸盐—硫酸盐岩作为岩溶发育的统一体系进行研究。

埋藏环境硫酸盐岩的溶蚀与微生物作用有关。乌克兰西部石膏岩溶的成因已经证实为细菌硫酸盐还原作用(Klimchouk, 1997; Andrejchuk and Klimchouk, 2001); 并且在乌克兰西部石膏洞穴 Zoloushka Cave 和立陶宛石膏岩溶水中发现有硫酸盐还原菌(Andrejchuk and Klimchouk, 2001; Paskauskas *et al.*, 2005); 除此之外, 从油储层充填矿物种类及其同位素特征等方面也证明含油沉积盆

地内发生了细菌硫酸盐还原作用(Hill, 1995; 2000; Hose *et al.*, 2000), 油气储层中的细菌硫酸盐还原作用已引起国内研究者的关注(郑聪斌等, 1997; 蔡春芳等, 1998; 黄思静等, 2007), 目前研究侧重于分离和培养石膏中的硫酸盐还原菌(卢耀如等, 2002), 以及测定油田水硫酸盐还原菌数量(向廷生等, 2004), 对细菌硫酸盐还原作用与埋藏环境硫酸盐岩岩溶发育的关系和机理并不十分清楚。本文采用室内模拟实验的方法, 利用硫酸盐岩样品中培养的硫酸盐还原菌进行实验研究, 从微生物地球化学作用角度揭示埋藏环境硫酸盐岩岩溶发育机理, 为埋藏环境古岩溶的发育提供了科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

硫酸盐岩: 选择我国北方广泛分布的奥陶系碳酸盐—硫酸盐岩混合建造中的硫酸盐岩进行实验。

硫酸盐岩的密度为 2.32 g/cm^3 , 由北京市理化分析测试中心完成。

有机物: 细菌硫酸盐还原作用发生的前提是有有机物的氧化, 按照张小里等(1999)和李连华等(2005)培养硫酸盐还原菌时所采用的方法培养, 用乳酸钠和酵母膏作为细菌硫酸盐还原的有机质。

1.2 实验方案

1.2.1 实验温度 已有研究表明, 石膏溶解度与温度呈非线性关系(Zanbak and Arthur, 1986; Klimchouk, 2000), 在 $0 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 石膏溶解度随温度升高而增大, 根据我国北方奥陶系碳酸盐—硫酸盐岩混合建造的埋藏深度和正常地温增温率, 将实

验温度选为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 忽略压力对溶解的影响。温度控制采用 BSP-250 型生化培养箱, 箱体内温度均匀度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 波动度为 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 细菌的分离培养 选用液体培养基进行分离硫酸盐还原菌。经典的脱硫弧菌培养液组成中含有 Na_2SO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2HPO_4 3 种盐, 由于其中的 SO_4^{2-} 影响石膏溶解度; PO_4^{3-} 易与石膏溶解的 Ca^{2+} 产生沉淀, 因此, 将上述培养液组成进行了调整, 培养液中不含上述 3 种盐, 细菌生长所需的上述离子可由硫酸盐岩样品提供。因此, 培养液组成为: $1.0 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ 、50% 乳酸钠溶液 7.5 mL 、酵母膏 1.0 g 、1 L 蒸馏水。用 NaOH 溶液将培养基 pH 值调至 $7.0 \sim 7.5$, 在 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 高压灭菌锅内灭菌 20 分钟, 冷却待用。

在无菌室将硫酸盐岩样品与培养液按 10% 比例注满 2 个 500 mL 磨口三角瓶, 加盖密封, 保证瓶内没有残留空气, 维持厌氧环境, 放在温度分别为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的两个生化培养箱内培养 $10 \sim 21 \text{ d}$, 可观察到三角瓶底部有黑色沉淀, 应为细菌代谢生成的 S^{2-} 与硫酸盐岩中的 Fe、Mn 生成的金属硫化物, 说明三角瓶内发生了细菌硫酸盐还原。通过扫描电镜对两种温度分离的细菌进行形态鉴定(图 1), 根据伯杰氏细菌鉴定手册, 将培养的细菌鉴定为脱硫弧菌属。

表 1 为硫酸盐岩的化学组成, 据化学成分计算的硫酸盐岩矿物组成和百分含量见表 2。

1.2.3 实验步骤 岩样制备: 将硫酸盐岩研磨为粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$, 用蒸馏水冲洗, 去除其中的细小颗粒, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱内烘 24 h , 过筛, 用 $1/10\,000$ 天平称出多份 25 g 样品, 分别装入 220 mL 具有磨口的溶蚀管, 在 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 高压灭菌锅内灭菌 20 min 。

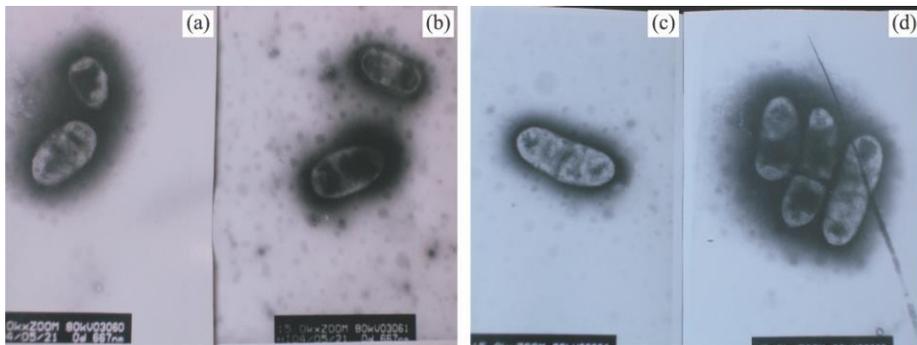


图 1 硫酸盐岩中分离的硫酸盐还原菌的扫描电镜照片

Fig. 1 Sulphate-reducing bacteria under SEM isolated from sulphate rock
a. 培养温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$; b, c, d. 培养温度均为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 均放大 18 000 倍

表 1 硫酸盐岩化学组成(%)

Table 1 Chemical compositions of the sulfate rock

K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TF ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	烧失量	酸不溶物	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
0.022	0.0045	32.51	0.31	0.17	0.11	0.007	0.093	0.0015	0.01	46.25	21.28	0.23	20.24	0.05

注: 国土资源部河北省中心实验室完成测试。

表 2 硫酸盐岩中矿物成分及其含量

Table 2 Components and contents of minerals in the sulfate rock

矿物名称	占岩样(%)	占硫酸盐矿物(%)
石膏	95.85	96.93
半水石膏	3.03	3.07

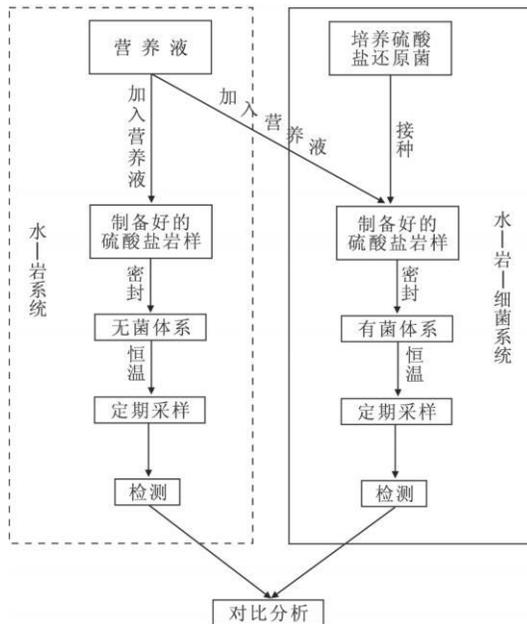


图 2 实验流程图

Fig. 2 Scheme of the experiment in laboratory

采用图 2 所示的实验流程, 运用批实验的方法, 在无菌室将 35 °C 和 50 °C 两个温度培养 (10~21 d) 的含硫酸盐还原菌的菌液, 按照其与溶蚀管内培养液体积比为 0%、0.5% 和 5% 3 种比例, 分别接种于上述已灭菌的并且含 25 g 硫酸盐岩粒的溶蚀管, 用已灭菌的培养液将溶蚀管加满, 加盖密封, 构成无细菌参与的水-岩系统 (含菌 0%) 和有硫酸盐还原菌参与的水-岩-细菌系统 (含菌 0.5% 和 5%)。将溶蚀管分别放在与细菌分离培养时温度相对应的生化培养箱内恒温反应, 每间隔 3~4 d 采集样品分析反应液的化学组成。

1.2.4 样品采集与分析方法 实验过程中检测了溶蚀系统的物理参数和化学组分。物理参数包括接种液的硫酸盐还原菌数、实验期间溶蚀液的氧化还

原电位 (oxidation-reduction potential, ORP) 值; 化学组分包括 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 H_2S 。由于 H_2S 的干扰, 实验过程中没有测试 HCO_3^- 。

硫酸盐还原菌数的测定: 硫酸盐还原菌为厌氧细菌, 常规条件下不适宜使用平板计数法, 故采用最大或然数 (most probable number, MPN) 计数法, 计数硫酸盐岩中培养的硫酸盐还原菌, 将试管放置在培养箱, 接种至第 6 天, 根据试管内培养液中有无 H_2S 产出, 试管底部、管壁有无黑色沉淀出现, 判断有无硫酸盐还原菌活动、计数。

溶蚀液 ORP 值的测试 用 HACH 公司生产的 sension 156 多参数测量仪, 其绝对毫伏值在 -2 000~2 000 的范围内, 以 0.1 mV 的分辨率显示。

水化学样品的采集: (1) 将溶蚀管内反应液与固相硫酸盐岩分离, 即可获得测试 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的样品; (2) 由于硫酸盐还原产物 H_2S 在采集过程中易逃逸, 因此, 采用乙酸锌将其沉淀的方法采集 H_2S 样品。

分析方法: Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 用化学容量法检测, 保证采样后立即测试, 避免溶液中残留细菌继续作用; 用碘量法检测 H_2S 。

2 结果与讨论

2.1 结果

2.1.1 水-岩反应系统的水化学特征 水-岩反应系统内没有检测到 H_2S 。环境温度为 35 °C 和 50 °C, 在不同时段的水-岩系统内 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 关系见图 3。很明显, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 关系点位于其摩尔浓度之比为 1 的直线附近; 温度由 35 °C 升高至 50 °C, 溶蚀液中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 摩尔浓度均增加。

2.1.2 水-岩-细菌反应系统的理化特征 (1) 硫酸盐还原菌数。采用最大或然计数法中的三管绝迹稀释法, 计数硫酸盐岩在 35 °C 条件下培养的硫酸盐还原菌, 结果为 17 000 个/mL。

(2) H_2S 。图 4a 为 H_2S 含量随细菌数、温度和时间变化的曲线, H_2S 含量随细菌数增加或反应温度升高均增加, H_2S 量随反应时间延续呈现增加趋势

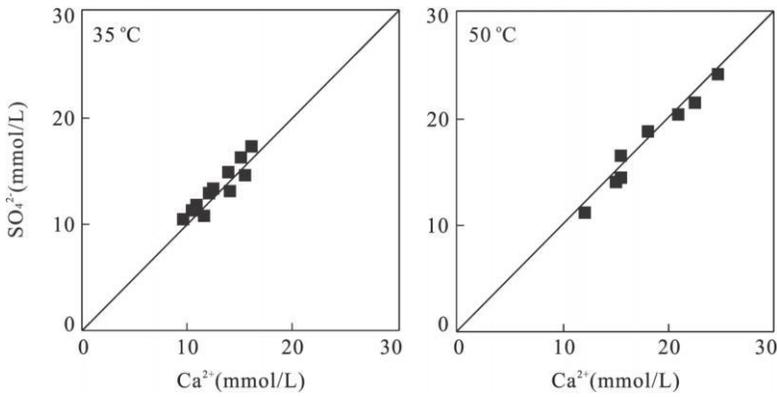


图 3 水-岩系统 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 关系

Fig. 3 Relationship between Ca²⁺ and SO₄²⁻ concentration in water-rock system without SRB

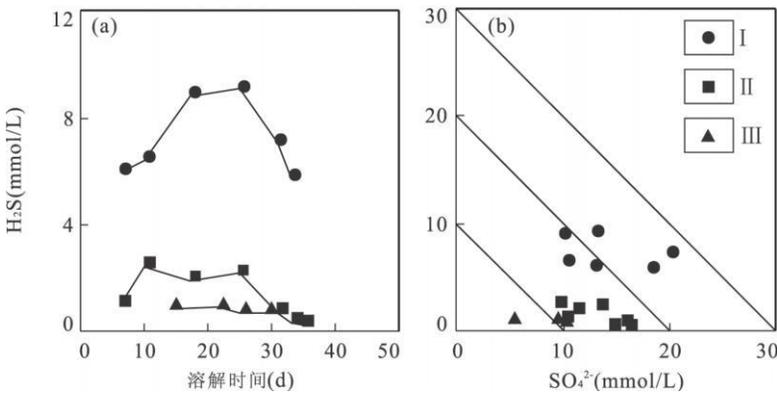


图 4 水-岩-细菌系统的 H₂S 浓度

Fig. 4 Concentrations of H₂S in closed water-rock-bacteria system

I. 5%菌液(50 °C); II. 5%菌液(35 °C); III. 0.5%菌液(35 °C)

→较高值阶段→减少趋势, 硫酸盐还原菌接种至溶蚀管 10~25 d 期间, H₂S 产量较高, 硫酸盐还原菌的活动导致水-岩-细菌系统内 H₂S 积累(表 3).

(3)ORP. 水-岩-细菌系统中硫酸盐还原菌液与培养液体积比为 0.5%时, 随着反应时间的延续, ORP 由-288.9 mV 减少至-396.2 mV (表 3).

(4)SO₄²⁻ 与 H₂S 关系. 溶蚀液中 SO₄²⁻ 与 H₂S 关系见图 4b(图中反斜线的 H₂S 与 SO₄²⁻ 摩尔之比为 1). SO₄²⁻ 与 H₂S 之间没有线性关系, 在不同的细菌数和反应温度条件下, SO₄²⁻ 浓度集中在 10~20 mmol/L 之间, 随着细菌数的增加和反应温度的升高, H₂S/SO₄²⁻ 也增加, 但 H₂S/SO₄²⁻ 均小于 1 (表 3).

(5)Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 关系. Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 摩尔浓度之比以大于 1 为主(表 3), 不同于水-岩系统 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 摩尔浓度之比为 1 的关系.

2.2 讨论

2.2.1 水-岩系统内硫酸盐岩溶解作用

内没有检测到 H₂S, 说明没有发生硫酸盐还原作用. 主要原因是由于实验温度较低, 系统内没有硫酸盐还原菌起催化作用, 不具备细菌硫酸盐还原发生的条件. 图 3 中 Ca²⁺ 与 SO₄²⁻ 的摩尔浓度关系符合石膏和半水石膏的溶解特征, 证实水-岩系统内发生了石膏和半水石膏溶解作用.

根据表 2 数据, 利用质量平衡原理计算了不同温度和反应时间的硫酸盐岩溶解量, 结果表明, 硫酸盐岩溶解量随反应温度升高和反应时间延续均增加(图 5a). 由于实验材料硫酸盐岩以石膏为主, 其溶解特性主要受石膏控制. 因此, 在实验温度范围内硫酸盐岩溶解量随温度升高而增大, 达到溶解平衡时, 溶解作用将停止.

以往研究表明, 石膏溶解速率符合一级动力学过程 (Raines and Dewers, 1997; Klimchouk, 2000), 即:

$$R = k(c_s - c), \tag{1}$$

式 (1) 中: R 为石膏溶解速率; k 为溶解系数, 是石膏

表 3 水-岩-细菌反应系统的物理、化学参数

Table 3 Physical and chemical composition of water measured in the water-rock-bacteria system

反应时间 (d)	0.5%菌液(35℃)					5%菌液(35℃)					5%菌液(50℃)						
	ORP (mV)	Ca ²⁺ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	H ₂ S (mmol/L)	H ₂ S/ SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	H ₂ S (mmol/L)	H ₂ S/ SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	H ₂ S (mmol/L)	H ₂ S/ SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺ (mmol/L)	SO ₄ ²⁻ (mmol/L)	H ₂ S (mmol/L)	H ₂ S/ SO ₄ ²⁻
4	-288.9	7.81	3.91	2.00		6.04	10.01	0.60	0.09	10.62	12.48	0.85	0.85	12.48	0.95	5.90	0.47
5	-297.4	4.15	6.84	0.61		9.76	9.37	1.04	0.26	12.87	10.16	1.27	1.27	10.16	2.41	6.36	0.63
6		7.33	5.86	1.25													
10																	
11	-341.2	9.28	8.06	1.15		8.89	9.66	0.92		13.52	11.05	1.22					
13																	
14	-360.0	10.99	9.52	1.15	0.09	11.88	11.07	1.07	0.17	14.50	9.67	1.50					
17																	
18		11.72	9.03	1.30		11.38	10.24	1.11		14.40	9.12	1.58					
21																	
21.5	-360.7	7.33	5.47	1.34	0.17	11.53	13.27	0.87	0.16	17.13	12.89	1.33					
25	-346.4	11.96	10.35	1.16	0.06	15.28	15.52	0.98	0.05	25.42	19.89	1.28					
29	-396.2					14.27	14.49	0.98	0.02	23.59	18.06	1.31					
31						13.25	16.01	0.83	0.26								
33	-393.1																
35																	

注:国土资源部水文地质环境地质专业测试中心完成了化学组分的测试。

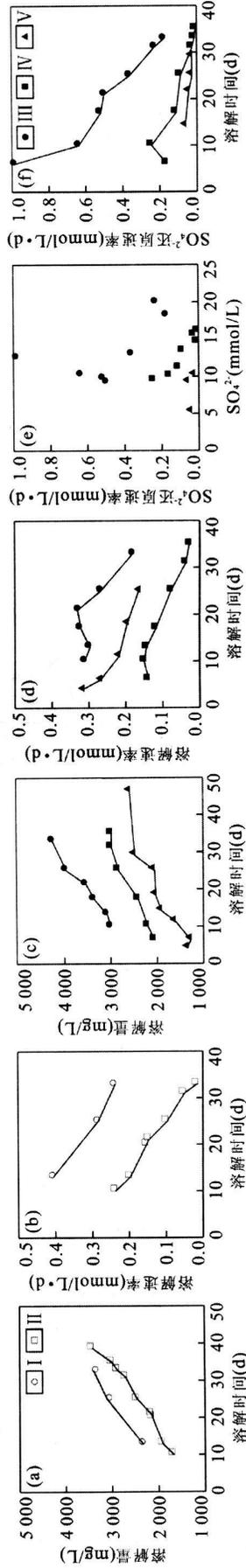


图5 水-岩系统和水-岩-细菌系统的溶蚀特征
 Fig.5 Character in the systems of water-rock without bacteria and water-rock-bacteria
 I. 0%菌液(50°C); II. 0%菌液(35°C); III. 5%菌液(50°C); IV. 5%菌液(35°C); V. 0.5%菌液(35°C)

与水接触的面积和水流速率的函数; c_s 为溶液饱和时石膏的浓度; c 为任一时刻溶液中溶解的石膏浓度。

由(1)式可知, 石膏溶解速率是石膏在溶液中饱和时的浓度与任一时刻溶液中石膏浓度之差的函数。假设实验过程中石膏与水接触面积的变化可以忽略不计, 实验系统的水流速率为零, 则(1)式中的 k 为常数。利用 $\ln c$ 与时间 t 之间的线性回归系数可求得 k , c_s 采用 Zambak and Arthur (1986) 提供的 35 °C 和 50 °C 条件下的饱和溶解量, 计算出不同温度条件下石膏溶解速率。结果表明, 石膏溶解速率随反应时间直线减小(图 5b), 两个温度条件下溶解速率与时间的直线相关系数均为 0.98。这是由于随着溶解作用的进行, 溶液中 c 越来越大, 直至饱和浓度 c_s , 进而 $c_s - c$ 越来越小, 最终为零。

2.2.2 水—岩—细菌系统内的地球化学作用

ORP 和 H_2S 是影响硫酸盐还原菌生长的主要因素。硫酸盐还原菌生长过程中对氧的耐受程度最初认为是严格的厌氧菌, 生长环境的 ORP < -100 mV (Postatg, 1984; Klimchouk, 1997; Andrejchuk and Klimchouk, 2001), 也有研究者认为 ORP < -150 mV (郑士民等, 1983; Barton, 1995; 贺延龄, 1998)。最近的研究认为, 适量 O_2 不会影响硫酸盐还原菌生长(张小里等, 1999, 2000; 万海清等, 2004; Baumgartner *et al.*, 2006), 并提出硫酸盐还原菌生长的最佳 ORP 范围 $-450 \sim +115$ mV。但细菌硫酸盐还原生成的 H_2S (以及 HS^- 和 S^{2-}) 易使 ORP 迅速降低 (Leonov and Chicherina, 2008)。表 3 列出温度较低、细菌数较少的水—岩—细菌系统的 ORP 值, 可见均小于 -100 mV, 说明满足硫酸盐还原菌的生长条件。据此可以认为, 当温度升高或细菌数增加时, 系统的 ORP 均能满足硫酸盐还原菌的生长条件。

H_2S 浓度对硫酸盐还原菌生长具有抑制作用, H_2S 极限浓度大多认为 $15 \sim 20$ mmol/L (Klimchouk, 1997; 李新荣和沈德中, 1999; 万海清等, 2004)。实测各种实验条件下, H_2S 最大浓度为 9.06 mmol/L (表 3), 小于抑制硫酸盐还原菌生长的极限值。因此, 在实验系统内, H_2S 含量并没有抑制硫酸盐还原菌的生长。

综合考虑有机碳源、ORP 和温度等条件, 说明水—岩—细菌系统内具备硫酸盐还原菌的生长条件, 系统内检测出 H_2S , 证明系统内发生了细菌硫酸盐还原作用, 即下式:



式(2)中 CH_2O 代表有机化合物。按照质量平衡原理, 方程(2)中细菌活动每消耗 1 mol SO_4^{2-} , 即可生成 1 mol H_2S 。当细菌硫酸盐还原系统为封闭系统时, SO_4^{2-} 与 H_2S 摩尔浓度比为 1 (Aharon and Fu, 2000) (图 4b 中的反斜线)。表 3 数据表明, $H_2S/SO_4^{2-} < 1$, 说明细菌硫酸盐还原系统属于开放系统, 存在减少 H_2S 或者增加 SO_4^{2-} 的作用。按照 Aharon and Fu (2000) 的研究成果, $H_2S/SO_4^{2-} < 1$ 是由于存在去除 H_2S 作用的结果, 前已述及实验系统为封闭系统, H_2S 不可能散逸, 同时, 实验硫酸盐岩样品中金属元素含量很低(表 1), 生成金属硫化物沉淀消耗的 S^{2-} 可忽略不计, 因而实验条件不存在去除 H_2S 的作用; 造成 $H_2S/SO_4^{2-} < 1$ 的原因是由于系统内细菌硫酸盐还原减少了 SO_4^{2-} 浓度, 破坏了石膏溶解平衡, 促使石膏进一步溶解, 不断向系统提供 SO_4^{2-} 。实验数据(表 3)表明, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 摩尔浓度之比 $Ca^{2+}/SO_4^{2-} > 1$, 进一步证明水—岩—细菌系统内发生了细菌硫酸盐还原驱动的硫酸盐岩溶解作用。

然而, 为了保证实验过程中系统的 ORP 不受实验条件改变的影响, 实验过程中没有向实验体系内补充有机碳, 按照方程(2), 实验系统内的有机碳按 1:1 的摩尔之比转换为无机碳。随着反应的进行, 有机碳不断地被消耗。

综上所述, 水—岩—细菌系统内发生了细菌硫酸盐还原作用, 进一步促使硫酸盐岩发生明显的溶解作用。

2.2.3 硫酸盐还原速率与硫酸盐岩溶解速率

硫酸盐还原速率 (sulfate reduction rate, SRR) 与 SO_4^{2-} 浓度有关。已有研究表明, 当还原系统内起始 SO_4^{2-} 浓度为 0.3 mmol/L 时, 硫酸盐还原速率符合一级反应动力学; 当还原系统内起始 SO_4^{2-} 浓度大于 0.3 mmol/L 时, 硫酸盐还原速率符合零级反应动力学过程 (Bolliger *et al.*, 2001)。表 3 中 SO_4^{2-} 浓度均大于 0.3 mmol/L。因此, 硫酸盐还原速率符合零级反应动力学过程。水—岩—细菌系统内 SO_4^{2-} 浓度随细菌硫酸盐还原作用在增加。因此, 不宜采用 SO_4^{2-} 作为计算硫酸盐还原速率的指标, 前面已经说明还原产物 H_2S 没有散逸, 则图 4a 中曲线的斜率即为硫酸盐还原速率, 不同实验条件下硫酸盐还原速率与 SO_4^{2-} 浓度和反应时间的关系见图 5e 和图 5f, 可见硫酸盐还原速率与 SO_4^{2-} 没有相关关系(图 5e), 硫酸盐还原速率随细菌数增加或反应

温度升高均增加, 随反应时间延续则减小(图 5f)。

实验过程中, 水—岩—细菌系统内硫酸盐还原菌代谢所需的 SO_4^{2-} 可由硫酸盐岩不断溶解提供, 有机质逐渐被消耗, 影响了硫酸盐还原菌的新陈代谢及其活动强度, 使细菌在实验体系中的生长表现为迟缓期、对数期、稳定期和衰亡期, 表现为硫酸盐还原速率随反应时间延续呈现快速、缓慢、快速减小, 与 SO_4^{2-} 没有相关关系。据此可以认为, 如果反应系统有机质供应充足, 则硫酸盐还原菌的新陈代谢和活动强度都不会受影响, 不会出现衰亡期, 系统内可保持较高的硫酸盐还原速率。

当溶蚀系统的细菌数恒定, 温度由 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硫酸盐还原速率增加约 3~10 倍; 当环境温度恒定为 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 细菌数由 0.5% 增加 10 倍至 5% 时, 硫酸盐还原速率增加 1~3 倍(图 5f), 说明温度对硫酸盐还原速率控制明显。已有室内和野外观测资料表明, 温度增加 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 导致硫酸盐还原速率增加 2~4 倍 (Leonov and Chicherina, 2008), 也证明温度是控制硫酸盐还原速率的主要因素。

水—岩—细菌系统内硫酸盐岩溶解量与温度、细菌数和时间关系表明(图 5c), 两个温度的溶解量变化趋势明显不同。温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$, 细菌数由 0.5% 增加至 5%, 硫酸盐岩溶解量增大, 溶解量随反应时间逐渐增大, 均大于同温度条件下水—岩系统内的硫酸盐岩溶解量(图 5a), 充分说明细菌数的增加增大了硫酸盐岩溶解量; 至 30 d 以后, 水—岩—细菌系统内硫酸盐岩溶解量基本恒定, 小于同温度条件下水—岩系统的溶解量(图 5a), 对照图 5d 和图 5f, 说明硫酸盐岩溶解速率最初大于硫酸盐还原速率, 至后期溶解速率与还原速率平衡, 导致硫酸盐岩溶解量恒定, 硫酸盐岩溶解作用可持续进行。

温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 硫酸盐岩溶解量在实验时段内呈增加趋势(图 5c), 大于同温度条件下水—岩系统内溶解岩盐溶解量(图 5a), 同样说明了细菌数的增加可增大硫酸盐岩溶解量, 即细菌硫酸盐还原作用促使硫酸盐岩溶解量增大。由图 5d 和图 5f 可见, 硫酸盐岩的溶解速率小于还原速率, 因此, 细菌的持续作用将促使更多的硫酸盐岩溶解。

3 结论

(1) 水化学研究表明, 水—岩系统内仅发生硫酸盐岩溶解作用, 硫酸盐岩溶解速率随反应时间直线减小, 直至溶解作用终止, 因而, 硫酸盐岩岩溶发育

程度较弱; 水—岩—细菌系统内发生了细菌硫酸盐还原作用和细菌硫酸盐还原驱动的硫酸盐岩溶解作用, 硫酸盐岩岩溶发育。

(2) 有机质、温度和细菌数等因素通过影响硫酸盐岩还原速率, 进而控制硫酸盐岩岩溶发育程度。在有机质充足的条件下, 温度通过影响细菌数和硫酸盐岩溶解量成为控制埋藏环境硫酸盐岩岩溶发育的主要因素, 温度升高, 硫酸盐岩岩溶发育。

(3) 在有机质丰富, 温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的地层内, 随着埋藏深度增大, 硫酸盐岩岩溶越发育。

致谢: 本文在撰写过程中, 得到中国地质科学院水文地质环境地质研究所卢耀如院士和中国地质大学(北京)陈鸿汉教授的指导, 并提出有益的建议, 在此表示感谢!

References

- Aharon, P., Fu, B., 2000. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 233–246.
- Andrejchuk, V. N., Klimchouk, A. B., 2001. Geomicrobiology and redox geochemistry of the karstified Miocene gypsum aquifer, western Ukraine; the study from Zoloushka cave. *Geomicrobiology Journal*, 18(3): 275–295.
- Barton, L. L., 1995. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In: Barton, L. L., ed., *Sulfate-reducing bacteria: biotechnology handbooks 8*. Plenum Press, New York.
- Baumgartner, L. K., Reid, R. P., Dupraz, C., et al., 2006. Sulfate reducing bacteria in microbial mats: changing paradigms, new discoveries. *Sedimentary Geology*, 185: 131–145. doi: 10.1016/j.sedgeo.2005.12.008
- Bolliger, C., Schroth, M. H., Bernasconi, S. M., 2001. Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene degrading bacteria. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65(19): 3289–3298. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00671-8
- Cai, C. F., Ma, Z. F., Yang, X. Z., 1998. Secondary alteration of trapped oil and natural gas. *China Offshore Oil and Gas (Geology)*, 12(2): 122–126 (in Chinese with English abstract).
- He, S., Yang, Z., He, Z. L., et al., 2009. Mechanism of carbonate cementation and secondary dissolution porosity formation in deep-burial sandstones near the top over-pressured surface in central part of Junggar basin. *Earth Science—Journal of China University of Geo-*

- science, 34(5): 759—768 (in Chinese with English abstract).
- He, Y. L., 1998. Anaerobic biological treatment of wastewater. China Light Industry Press Beijing (in Chinese).
- Hill, C. A., 1995. H₂S-related porosity and sulfuric acid oil field karst. In: Budd, D. A., Saller, A. H., Harris P. M., eds., Unconformities and porosity in carbonate strata. *American Association Petroleum Geol. Memoir*, 63: 301—306.
- Hill, C. A., 2000. Overview of the geologic history of cave development in the Guadalupe Mountains New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62(2): 60—71.
- Hose, L. D., Palmer, A. N., Palmer, M. V., et al., 2000. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide rich karst environment. *Chemical Geology*, 169 (3—4): 399—423.
- Huang S. J., Qing, H. R., Hu Z. W., et al., 2007. Influence of sulfate reduction on diagenesis of Feixianguan carbonate in Triassic NE Sichuan basin of China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 25(6): 815—824 (in Chinese with English abstract).
- Huang S. J., Yang, J. J., Zhang W. Z., et al., 1996. Effects of gypsum (or anhydrite) on dissolution of dolomite under different temperatures and pressures of epigenesis and burial diagenesis. *Acta Sedimentologica Sinica*, 14 (1): 103—109 (in Chinese with English abstract).
- Klimchouk, A. B., 1997. The role of karst in the genesis of sulfur deposits, Pre-Carpathian region, Ukraine. *Environmental Geology*, 31(1—2): 1—20. doi: 10. 1007/s002540050158
- Klimchouk, A. B., 2000. The dissolution and conversion of gypsum and anhydrite. In: Klimchouk, A. B., Ford D. C., Palmer, A. N., et al., eds., Speleogenesis. National Speleological Society Huntsville, Alabama, 160—168.
- Leonov, A. V., Chicherina, O. V., 2008. Sulfate reduction in natural water bodies. I. The effect of environmental factors and the measured rates of the process. *Water Resources*, 35 (4): 417—434. doi: 10. 1134/S0097807808040052
- Li, L. H., Dang Z., Li, S. H., 2005. Domesticated cultivation of sulfate-reducing bacteria and its efficiency of sulfate removal. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(2): 144—147 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. R., Shen, D. Z., 1999. Ecological characters and application of sulfate-reducing bacteria. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 5 (Suppl.): 10—13 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Y. R., Zhang, F. E., Yan, B. R., et al., 2002. Mechanism of karst development in sulphate rock and its main geo-environmental impacts. *Acta Geoscientia Sinica*, 23 (1): 1—6 (in Chinese with English abstract).
- Palmer, A. N., Palmer, M. V., 2004. Sulfate-carbonate interactions in the development of karst. *Northeastern Geology and Environmental Sciences*, 26(1—2): 93—106.
- Paskauskas, R., Kucinskiene, A., Zvikas, A., 2005. Sulfate-reducing bacteria in gypsum karst lakes of northern Lithuania. *Microbiology*, 74 (6): 715—721. doi: 10. 1007/s11021-005-0129
- Postalg, J. R., 1984. The sulphate reducing bacteria. Cambridge University Press, UK.
- Raines, M. A., Dewers, T. A., 1997. Mixed transport / reaction control of gypsum dissolution kinetics in aqueous solutions and initiation of gypsum karst. *Chemical Geology*, 140(1): 29—48. doi: 10. 1016/S0009—2541(97)00018—1
- Wan, H. Q., Su, S. J., Zhu, J. H., et al., 2004. Study on the factors affecting growth of the sulphate-reducing bacteria and its biological desulfurization capability. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 18 (2): 218—223 (in Chinese with English abstract).
- Xiang, T. S., Wan, J. Y., Cai, C. F., 2004. Treatment of crude oils using sulphate-reducing bacteria H₂S formation. *Natural Gas Geoscience*, 15(2): 171—183 (in Chinese with English abstract).
- Zanbak, C., Arthur, R. C., 1986. Geochemical and engineering aspects of anhydrite-gypsum phase transitions. *Bulletin of Association of Engineering Geology*, 23 (4): 419—433.
- Zhang, X. L., Chen, Z. X., Liu, H. H., et al., 2000. Effect of environment factors on the growth of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 20(4): 224—229 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. L., Liu, H. H., Chen, K. X., et al., 1999. The study of growing regulation of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 29 (5): 397—402 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, C. B., Wang, F. Y., Jia, S. Y., 1997. Karst rock of weathered crust of Ordovician and its karstification mode in Central Shan ganning basin. *Carsologica Sinica*, 16(4): 352—359 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, S. M., Yan, W. M., Qian, X. M., 1983. Autotrophic microorganism. Science Press, Beijing (in Chinese).

附中文参考文献

蔡春芳, 马振芳, 杨贤州, 1998. 圈闭中油气的次生蚀变作用.

- 中国海上油气(地质), 12(2): 122—126.
- 何生, 杨智, 何治亮, 等. 2009. 准噶尔盆地腹部超压顶面附近深层砂岩碳酸盐胶结作用和次生溶蚀孔隙形成机理. 地球科学——中国地质大学学报, 34(5): 759—768.
- 贺延龄. 1998. 废水的厌氧生物处理. 北京: 中国轻工业出版社.
- 黄思静, Qing H. R., 胡作维, 等. 2007. 四川盆地东北部三叠系飞仙关组硫酸盐还原作用对碳酸盐成岩作用的影响. 沉积学报, 25(6): 815—824.
- 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 1996. 石膏对白云岩溶解影响的实验模拟研究. 沉积学报, 14(1): 103—109.
- 李连华, 党志, 李舒衡. 2005. 硫酸盐还原菌的驯化培养及脱硫性能研究. 矿物岩石地球化学通报, 24(2): 144—147.
- 李新荣, 沈德中. 1999. 硫酸盐还原菌的生态特性及其应用. 应用与环境生物学报, 5(增刊): 10—13.
- 卢耀如, 张凤娥, 阎葆瑞, 等. 2002. 硫酸盐岩岩溶发育机理与有关地质环境效应. 地球学报, 23(1): 1—6.
- 万海清, 苏仕军, 朱家骅, 等. 2004. 硫酸盐还原菌的生长影响因素及脱硫性能的研究. 高校化学工程学报, 18(2): 218—223.
- 向廷生, 万家云, 蔡春芳. 2004. 硫酸盐还原菌对原油的降解作用和硫化氢的生成. 天然气地球科学, 15(2): 171—183.
- 张小里, 陈志昕, 刘海洪, 等. 2000. 环境因素对硫酸盐还原菌生长的影响. 中国腐蚀与防护学报, 20(4): 224—229.
- 张小里, 刘海洪, 陈开勋, 等. 1999. 硫酸盐还原菌生长规律的研究. 西北大学学报(自然科学版), 29(5): 397—402.
- 郑聪斌, 王飞雁, 贾疏源. 1997. 陕甘宁盆地中部奥陶系风化壳岩溶岩及岩溶相模式. 中国岩溶, 16(4): 352—359.
- 郑士民, 颜望明, 钱新民. 1983. 自养微生物. 北京: 科学出版社.