

doi:10.3799/dqkx.2012.042

# 埋藏环境中硫酸盐岩生物岩溶作用的硫同位素证据

张凤娥, 卢耀如, 殷密英, 张 胜, 王 哲, 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:** 为了揭示油气盆地埋藏环境中碳酸盐岩和硫酸盐岩共生时的岩溶发育机制, 以硫酸盐岩为研究对象, 采用室内模拟实验与野外实测资料相结合的方法, 分析了温度、 $\text{SO}_4^{2-}$  浓度和时间等因素对水—岩—细菌封闭系统内稳定硫同位素的影响, 并指出硫同位素对地球化学作用的指示意义。结果表明, 细菌硫酸盐还原形成的  $\text{H}_2\text{S}$  中硫同位素分馏明显, 并受系统的温度和开放性等因素影响。结合鄂尔多斯盆地奥陶系风化壳中充填的黄铁矿硫同位素特征, 提出了鄂尔多斯盆地奥陶系岩溶的生物成因模式; 揭示了风化壳顶部的黄铁矿化与风化壳下部压释水岩溶共生的机制, 建立了生物岩溶发育的硫同位素地球化学标志。研究成果拓宽了岩溶的压释水成因机制。

**关键词:** 鄂尔多斯盆地; 细菌硫酸盐还原(BSR); 硫同位素; 黄铁矿; 生物岩溶; 水文地质。

**中图分类号:** P641.3

**文章编号:** 1000-2383(2012)02-0357-08

**收稿日期:** 2010-09-12

## Sulfur Isotopic Evidence for Biological Karst of Sulfate Rocks in Burial Environment

ZHANG Feng-e, LU Yao-ru, YIN Mi-ying, ZHANG Sheng, WANG Zhe, SONG Shu-hong

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

**Abstract:** The purpose of this study is to explore the biological karst developing mechanism at the coexistence condition of the sulfate and carbonate rock. The study focuses on the geochemical processes in water-rock-bacteria system by tracing the stable sulfur isotope ( $^{34}\text{S}$ ) fractionation through laboratory experiment combined with the isotope data of the pyrite filling in Ordovician weathering crust in the Ordos basin. The results suggest that the  $\text{H}_2\text{S}$  produced by bacterial sulfate reduction (BSR) is characterized by a significant isotope fractionation of  $^{34}\text{S}$ , which was controlled by temperature and the  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration from the dissolution of sulfate rocks in the system. Bacterial sulfate reduction in the experimental system provides an evidence for biological karst on sulfate rocks, and gives a good interpretation for the feature of karst development below the Ordovician weathering crust, Ordos basin. In addition, the presence of pyrite and compacted released water karst confirms that bacterial sulfate reduction took place within the weathering crust during the burial stage. The results provide a new perspective for the analysis of the formation of oil-gas reservoir and the exploration of petroleum gas geology resources.

**Key words:** Ordos basin; bacterial sulfate reduction; sulfur isotopes; pyrite; biological karst; hydrogeology.

鄂尔多斯油气盆地内古岩溶的发育先后经历了表生期岩溶和埋藏期岩溶。地球化学模拟和矿物地球化学研究成果表明, 该盆地奥陶系埋藏期岩溶的成因主要为压释水中的有机酸、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  溶蚀碳酸盐岩所致(郑聪斌等, 1997; 章贵松和郑聪斌, 2000; 拜文华等, 2002; 席胜利等, 2005; 黄道军等, 2009)。勘探资料显示, 压释水岩溶发育部位往往在黄铁矿化程度较高的溶丘、溶梁下部(章贵松和郑聪斌, 2000)。室内研究表明, 细菌在压释水岩溶发育中

具有一定作用(郑聪斌等, 1997; 章贵松和郑聪斌, 2000), 导致埋藏环境中溶解的碳酸盐岩  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  可能与细菌硫酸盐还原作用有关(黄思静等, 2007; 张凤娥等, 2010)。然而, 对于黄铁矿化与压释水岩溶发育关系的认识还十分有限。因此, 本文利用从石膏培养出的脱硫弧菌还原石膏溶解的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 研究细菌硫酸盐还原产物的硫同位素特征及影响硫同位素分馏的因素; 结合鄂尔多斯油气盆地奥陶系古风化壳中充填黄铁矿硫同位素特征, 探讨风化壳

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(No. 41072193)。

**作者简介:** 张凤娥(1964—), 女, 博士, 研究员, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: feng\_ezhang@163.com

剖面上的黄铁矿与奥陶系岩溶间的成因联系,提出鄂尔多斯油气盆地奥陶系岩溶的生物成因模式。

## 1 实验材料与实验方案

### 1.1 实验材料

有关细菌的培养方法、鉴定结果以及岩样制备等详见张凤娥等(2010),现简述如下:细菌硫酸盐还原过程中以  $\text{SO}_4^{2-}$  和有机质分别作为电子受体和电子供体。其中,  $\text{SO}_4^{2-}$  通过硫酸盐岩——石膏溶解产生。石膏采自我国北方广泛分布的奥陶系碳酸盐—硫酸盐岩混合建造中;用乳酸钠和酵母膏作为细菌硫酸盐还原的有机质(张小里等,1999;李连华等,2005)。通过分离培养,利用扫描电镜对细菌的形态鉴定,鉴定结果为脱硫弧菌属(张凤娥等,2010)。

经中国地质科学院矿产资源研究所稳定同位素地球化学研究实验室测试,所用石膏样品的  $\delta^{34}\text{S}$  为 25.6‰。

### 1.2 实验方案

**1.2.1 实验条件** 稳定硫同位素分馏情况通常用来评价细菌硫酸盐还原作用。由于稳定硫同位素分馏受  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度(Bolliger *et al.*, 2001)及温度(Canfield *et al.*, 2006)等参数的影响,因此本次实验重点模拟这 2 个因素对稳定硫同位素分馏的影响。根据目前对硫酸盐还原菌生存温度的研究成果(Trudinger and Chambers, 1985),进行了反应温度分别为 35 °C 和 50 °C、硫酸盐还原菌液量均为 5% 的 2 组封闭溶蚀实验。为了避免实验条件改变对反应系统氧化还原电位的影响,实验过程中不再向实验体系内补充有机质,因而,实验过程中有机质逐渐被细菌生长消耗,使得细菌的生长过程分为迟缓期、对数期、稳定期和衰亡期 4 个阶段。实验周期根据细菌的生长周期和体系中硫化物产量恒定与否来确定。实验过程中,每间隔 3~4 d 采集溶蚀液中  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的硫同位素样品进行检测,相应地检测分析了其中  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量。

**1.2.2 样品采集与分析方法** 硫同位素样品的采集:采用沉淀的方法采集硫同位素样品。由于溶蚀实验需要在封闭条件下完成,溶蚀液中含有硫酸盐岩溶解后的  $\text{SO}_4^{2-}$  和还原生成的  $\text{H}_2\text{S}$ ,因此,硫同位素样品采集分 2 步完成:第 1 步,获得硫化物沉淀。由于硫酸盐还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  在采集过程中易散逸至空气中,或易与空气接触被氧化影响溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的硫同位素。因此,先将溶蚀液直接通入 20% 乙酸锌

溶液,使溶解于溶蚀液中的  $\text{H}_2\text{S}$  沉淀,获得  $\text{ZnS}$  混浊液;再用抽滤的方法快速过滤,获得检测  $\text{H}_2\text{S}$  硫同位素的  $\text{ZnS}$  沉淀,以保证上述过程中溶解  $\text{H}_2\text{S}$  的散逸和氧化可忽略不计。第 2 步,获得硫酸盐沉淀。往上述滤液中加入过量  $\text{BaCl}_2$ ,使滤液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  以  $\text{BaSO}_4$  形式沉淀;同样,抽滤将其快速过滤,获得检测  $\text{SO}_4^{2-}$  硫同位素的  $\text{BaSO}_4$  沉淀。

**硫同位素分析方法:**将上面采集的固体  $\text{ZnS}$  和  $\text{BaSO}_4$  分别按比例与  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末研磨混合均匀,在 1 000 °C 的静真空状态下完成硫化物的氧化和硫酸盐的还原,使得硫化物中的硫转化为  $\text{SO}_2$ 。采用 MAT253 测定其  $^{34}\text{S}$  与  $^{32}\text{S}$  的比值,分析精度为  $\pm 0.1\%$ 。水化学样品的采集与分析方法与已报道的方法相同(张凤娥等,2010)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结果

溶蚀系统中石膏溶解的  $\text{SO}_4^{2-}$  及其还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素随反应温度和反应时间变化的特征见表 1 和图 1,表明溶蚀液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值与被溶解硫酸盐岩的  $\delta^{34}\text{S}$  值相比(图 1 中的水平直线),分别呈增大和减小趋势;说明 2 个反应温度的溶蚀系统内残留  $\text{SO}_4^{2-}$  均富集重同位素  $^{34}\text{S}$ ,亏损轻同位素  $^{32}\text{S}$ ;而还原生成的  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素富集特征则相反,即亏损重同位素  $^{34}\text{S}$ ,富集轻同位素  $^{32}\text{S}$ 。 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  在 35 °C 和 50 °C 时平均值分别为 26.91‰ 和 26.57‰,与硫酸盐岩的  $\delta^{34}\text{S}$  值相比分别高 0.37‰~3.09‰ 和 0.26‰~2.56‰,可见  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  在 2 个温度条件下的差异不大;相反,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  在 35 °C 和 50 °C 时平均值分别为 17.78‰ 和 13.96‰,与溶解硫酸盐岩的  $\delta^{34}\text{S}$  值相比分别低 6.88‰~10.42‰ 和 10.53‰~13.11‰。

2 个实验温度条件下,溶蚀液中硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )和硫化物( $\text{H}_2\text{S}$ )的硫同位素差值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  随还原作用的继续均呈减小趋势,35 °C 和 50 °C 时溶蚀液中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素差值平均值分别为 9.24‰ 和 12.60‰,说明随温度升高,硫同位素差值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  增大。细菌硫酸盐还原后溶蚀液中化学组分  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的浓度与其硫同位素值的关系见图 2。从图 2a 和图 2c 中可以看出,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  与  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  及  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度之间的相关性在实验温度下不明显;图 2b 和图 2d 均显示,

表 1 水-岩-细菌反应系统内硫酸盐和硫化物的硫同位素(‰)

Table 1 Values of <sup>34</sup>S in sulfate and sulfide dissolved in the water-rock-bacteria system

反应时间(d)	35 °C					50 °C				
	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$	$\Delta 1$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	$\Delta 2$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$	$\Delta 1$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	$\Delta 2$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$
6	27.79	2.19	15.18	10.42	12.61	27.47	1.87	12.49	13.11	14.98
10	28.69	3.09	18.72	6.88	9.97	28.16	2.56	13.93	11.67	14.23
13	27.02	1.42				26.55	0.95	14.63	10.97	11.92
17	26.39	0.79	18.35	7.25	8.04	25.98	0.38	13.46	12.14	12.52
21						26.56	0.96	14.06	11.54	12.50
25	26.29	0.69	18.70	6.90	7.59	25.92	0.32	14.05	11.55	11.87
31	26.21	0.61				26.03	0.43	14.02	11.58	12.01
33	25.97	0.37	17.96	7.64	8.01	25.86	0.26	15.07	10.53	10.79
均值	26.91	1.31	17.78	7.82	9.24	26.57	0.97	13.96	11.64	12.60

注:①硫同位素测试由中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室完成;② $\Delta 1$ 是指溶解液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  与石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  的差值;③ $\Delta 2$ 是指石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  与还原生成  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  的差值。

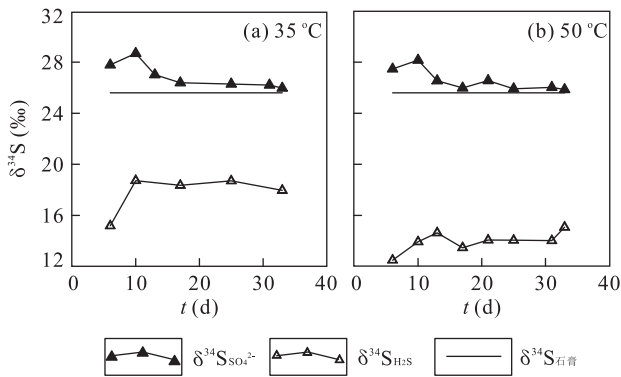


图 1 不同反应温度和时间条件下各种硫化物中的硫同位素特征(数据来源于表 1)

Fig. 1 Characteristic of sulfur isotope in the experimental conditions of 35 °C and 50 °C with time

$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  受温度影响明显,温度升高, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  减小; $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  还随  $\text{H}_2\text{S}$  浓度的增大而减小,即  $\text{H}_2\text{S}$  浓度大, $\text{H}_2\text{S}$  富集轻同位素<sup>32</sup>S;类似于  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度关系不明显, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度也没有明显相关性。

## 2.2 讨论

### 2.2.1 硫同位素分馏

稳定硫同位素可用来区分微生物是否参与地球化学作用(Clark and Fritz, 1997),其中,细菌还原是最重要的硫同位素分馏过程,而硫酸盐细菌还原时的同位素分馏作用实质上是一种动力效应. 细菌硫酸盐还原期间,打破  $\text{SO}_4^{2-}$  中<sup>32</sup>S—O 键所需的能量较低,使得轻硫同位素<sup>32</sup>S 优先被微生物代谢(Bolliger *et al.*, 2001),造成还原残余的硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )逐渐积累重同位素<sup>34</sup>S,从而生成的  $\text{H}_2\text{S}$  富集轻同位素<sup>32</sup>S. 表 1 中 2 个实验温度条件下生成  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  与被还原硫酸盐岩(石膏)的硫同位素值  $\delta^{34}\text{S}$  相比低

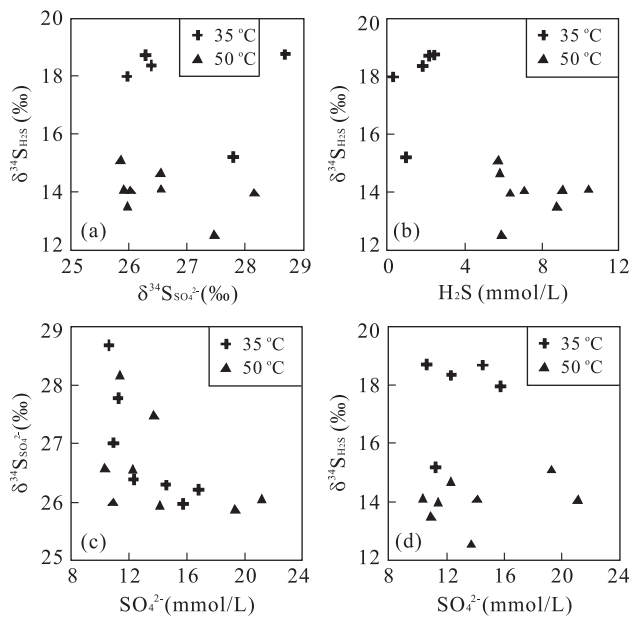


图 2 硫化物硫同位素之间及其与  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  浓度的关系  
Fig. 2 Relationships between the <sup>34</sup>S values of various sulfur complex and the concentrations of sulfate and sulfide

6.88‰~13.11‰,说明  $\text{H}_2\text{S}$  富集轻同位素,发生了硫同位素分馏,与以往报道的细菌硫酸盐还原导致的硫同位素分馏范围 0~46‰(Canfield, 2001; 常华进等, 2007)对照,证实溶蚀系统内发生了细菌硫酸盐还原作用。

细菌硫酸盐还原导致的硫同位素生物分馏程度对温度变化最为灵敏(郑永飞和陈江峰,2000). 图 2b 和图 2d 所示不同温度条件下  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  随温度降低,硫同位素分馏减小. 这是由于温度变化影响了细胞膜的流动性和生物大分子的活性,低温时的细胞膜流动性减小(Scherer and Neuhaus, 2002; 郑强,2009). 这也可能限制硫酸盐

跨过细胞膜的迁移,从而导致分馏减小(Canfield *et al.*, 2006).

**2.2.2 硫酸盐岩溶解的硫同位素证据** 硫同位素分馏与反应起始  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度有关. 当还原起始的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度小至 0.01 mmol/L 时,硫酸盐还原时优先利用  $^{34}\text{S}$ ,导致硫同位素出现相反的分馏;当还原起始的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增至 0.6 mmol/L 时,硫同位素富集系数  $\epsilon < 10\text{‰}$ (Harrison and Thode, 1958);当还原起始的  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在 2~28 mmol/L 时,硫同位素分馏与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度无关(Canfield *et al.*, 2000; Bolliger *et al.*, 2001). 本次实验中,2 个反应温度条件下溶蚀系统内溶蚀液  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度范围为 1.87~3.97 mmol/L(张凤娥等,2010),因而,硫同位素分馏与  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度无关,呈现图 2c 和图 2d 的情形.

硫同位素分馏还与体系的开放程度有关. 在封闭或半封闭环境中,细菌硫酸盐还原体系中没有  $\text{SO}_4^{2-}$  来源,随着细菌硫酸盐还原的进行, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  随  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的减小而增大(Goldhaber and Kaplan, 1980),随着  $\text{SO}_4^{2-}$  逐渐消耗殆尽,还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  与可利用的  $\text{SO}_4^{2-}$  之间的稳定硫同位素为零分馏,即  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  越趋向于被还原的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ . 但是,2 个实验温度条件所得的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  值均小于溶液中被还原的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ (图 1),与此同时,还原反应过程中溶蚀液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度基本稳定(图 2c 和图 2d),说明溶蚀体系在实验时段内有新的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源. 实验控制条件下,只有溶蚀体系中硫酸盐岩的溶解能够提供  $\text{SO}_4^{2-}$ ,证明溶蚀体系内发生了硫酸盐岩溶解作用.

值得注意的是,岩溶体系中硫酸盐岩溶解速率与细菌硫酸盐还原速率之间的关系是决定体系开放还是封闭的关键,这影响硫同位素的分馏. 当硫酸盐岩溶解速率小于细菌硫酸盐还原速率时,硫同位素为零分馏(Kiyosu, 1980),此时,相当于溶蚀体系对  $\text{SO}_4^{2-}$  来说为封闭体系;只有当硫酸盐岩溶解速率大于细菌硫酸盐还原速率时,体系对  $\text{SO}_4^{2-}$  为开放体系. 实验所得的硫同位素分馏特征充分说明溶蚀体系内的硫酸盐岩溶解速率大于细菌硫酸盐还原速率,这与溶蚀体系内化学组分分析结果所呈现的规律一致(张凤娥等,2010).

溶蚀体系内硫酸盐岩的溶解作用还可通过硫同位素差值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  进一步证明. 如果细菌硫酸盐还原体系中没有新的  $\text{SO}_4^{2-}$  来源,则还原生成的  $\text{H}_2\text{S}$  与残余  $\text{SO}_4^{2-}$  之间的同位素差值

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  在反应进行的同时急剧扩大(Clark and Fritz, 1997),随反应进行差值逐渐接近零. 表 1 中的  $\text{SO}_4^{2-}$  与还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  间的硫同位素差值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  在反应开始时较大;之后,虽呈逐渐减小趋势,但仍存在一定差值,这进一步证明溶蚀体系内发生了硫酸盐岩溶解作用,为还原作用提供了  $\text{SO}_4^{2-}$ . 结合图 1 中  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  随反应时间的延续所显示的基本稳定的特征,说明  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  是还原后残余  $\text{SO}_4^{2-}$  的硫同位素与硫酸盐岩溶解提供  $\text{SO}_4^{2-}$  的硫同位素的混合,使得  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  基本稳定. 因此,溶蚀系统对于反应物  $\text{SO}_4^{2-}$  是开放的,即细菌硫酸盐还原作用发生的同时硫酸盐岩溶解作用仍在继续.

综上所述,溶蚀体系内发生细菌硫酸盐还原的同时,还发生了硫酸盐岩溶解作用,而且硫酸盐岩溶解速率大于细菌硫酸盐还原速率.

## 3 鄂尔多斯油气盆地生物岩溶发育的硫同位素证据

### 3.1 鄂尔多斯油气盆地奥陶系岩性特征

鄂尔多斯盆地是我国第二大含油气盆地,盆地中部气田的储层发育在奥陶系马家沟组. 奥陶纪马家沟期,鄂尔多斯盆地中东部由于受中央古隆起和边侧拗陷制约,长期处于浅水(内)陆盆环境,沉积了一套由碳酸盐岩与蒸发岩组成的海相地层. 其中奥陶纪马家沟期 1、3、5 段由含膏白云岩与盐岩、硬石膏岩及少量石灰岩组成,2、4、6 段以石灰岩为主,局部夹少量白云岩、石膏和石盐(付金华和郑聪斌,2001;王雪莲等,2005;席胜利等,2006).

盆地中部,奥陶纪马家沟期长期处于蒸发潮坪环境,发育了一套含膏白云岩与硬石膏岩组合,储层岩石类型以泥粉晶含硬石膏白云岩为主(约占储层厚度的 85%)(何自新等,2005);盆地东部,早奥陶世属膏盐湖沉积,奥陶纪马家沟期的 1、3、5 段是蒸发盐岩沉积的鼎盛时期,膏盐岩面积达  $5 \times 10^4 \text{ km}^2$ . 受气候和海平面变化的影响,膏盐湖沉积与潮坪沉积交替出现,从而形成了白云岩与膏盐岩相互夹持的剖面序列(席胜利等,2006). 勘探资料表明,奥陶纪马家沟期的 4、5 段岩溶发育,为油气的有利储层.

### 3.2 细菌硫酸盐还原发生的条件

成层分布的膏岩为表生期岩溶和埋藏期岩溶作

用的进行奠定了物质基础. 在风化壳岩溶的深部岩溶带下界,以硬石膏溶蚀现象的消失为标志(郑聪斌等,1995). 因此,风化壳底部硬石膏不完全溶蚀面之下的膏岩,为风化壳埋藏后的细菌硫酸盐还原提供了  $\text{SO}_4^{2-}$ . 盆地奥陶系风化壳被上覆石炭系、二叠系沉积覆盖后,古岩溶环境由氧化环境转变为还原环境;上覆岩石在不断埋藏和压实作用过程中产生大量酸性水,并富含有机质(郑聪斌等,1997),在压力差驱使下,酸性水经过不整合面向奥陶系岩溶层补给,为奥陶系风化壳提供了岩溶水的来源(郑聪斌等,1995). 有关充填的碳酸盐岩  $\delta^{13}\text{C}$  值的研究证实,浅埋藏阶段孔洞层段的孔隙水来自上覆石炭—二叠系含煤地层压释水(郑秀才和任玉秀,1998);在奥陶系顶部的古风化壳上,发现了烃类蚀变产生的沥青(蔡春芳等,1998),也证明烃类参与了硫酸盐还原作用,表明风化壳在埋藏后存在硫酸盐还原菌代谢所需的  $\text{SO}_4^{2-}$  和有机质.

一般认为硫酸盐还原菌的生存温度在  $0\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,或低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Trudinger and Chambers, 1985),按正常地热梯度  $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{km}$  考虑,相当于埋深  $2\ 000\sim 2\ 500\text{ m}$  的深度(Machel *et al.*, 1995). 鄂尔多斯盆地本溪期之后,奥陶系古风化壳所处温度随上覆地层厚度的增加逐渐升高;按照奥陶系储层在中生代晚期的地温梯度  $3.3\sim 4.1\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ m}$ (代金友和何顺利,2009)推算,地表温度按  $8\text{ }^\circ\text{C}$  计,则奥陶系古风化壳在埋深小于  $2\ 200\text{ m}$  时,均适宜硫酸盐还原菌生长.

综合上述,鄂尔多斯盆地奥陶系风化壳在上覆石炭系、二叠系地层沉积后,为油气田中广泛发育的硫酸盐还原菌提供了生存所需的能量来源和适宜的温度,说明奥陶系古风化壳在浅埋藏阶段具备发生细菌硫酸盐还原的条件.

### 3.3 风化壳中黄铁矿成因及其硫同位素特征

据报道,鄂尔多斯油气盆地压释水岩溶产生的充填—交代岩多发育在古风化壳底部和顶部. 发育在底部的淀积交代岩以去云化或去膏化次生灰岩为特征,交代部位与原岩呈渐变关系;发育在溶蚀岩顶部的淀积交代岩则以黄铁矿化岩和白云化岩为特征,如钻孔陕 156、陕 157 井顶部黄铁矿层可达  $2\text{ m}$  余(万新南等,1997),被作为压释水岩溶发育的岩石矿物学标志(章贵松和郑聪斌,2000). 国外研究人员从细菌硫酸盐还原及稳定同位素分馏的角度解释了次生方解石和硫矿床置换石膏或硬石膏的原因(Hill, 1995, 2000; Klimchouk, 1997; Hose *et al.*,

2000). 按照细菌硫酸盐还原作用原理,底部的去膏化次生灰岩是由于石膏(或硬石膏)溶解后的  $\text{Ca}^{2+}$  与有机质氧化产物  $\text{HCO}_3^-$ (或  $\text{CO}_3^{2-}$ ) 结合的结果;溶蚀岩顶部的黄铁矿化是石膏(或硬石膏)溶解的  $\text{SO}_4^{2-}$  被细菌还原形成的  $\text{H}_2\text{S}$ ,沿裂隙上移后与风化壳顶部的  $\text{Fe}^{2+}$  结合所致. 这是由于铁是近地表和浅埋藏成岩环境下最丰富和最容易被还原的物质,因而铁的硫化物在细菌硫酸盐还原环境中更为常见(Machel, 2001). 盆地奥陶系古风化壳上覆石炭系、二叠系地层中夹杂的泥质(如泥质薄层、泥质条纹等)或者一些含铁的碎屑矿物含有丰富的  $\text{Fe}^{2+}$ (Cai *et al.*, 2001; 黄道军等,2009)也为黄铁矿的形成提供了条件,从岩心及薄片观察到风化壳溶孔和溶洞中充填有大量黄铁矿,层位从奥陶纪马家沟期 5 段的 1~4 亚段均有分布(黄道军等,2009).

表 2 列出鄂尔多斯盆地奥陶系地层中硬石膏和充填矿物黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值. 盆地硬石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $23.75\text{‰}\sim 28.00\text{‰}$ (郑聪斌等,1995,1996;蔡春芳等,1998),接近于同期全球海水的稳定硫同位素值  $25.00\text{‰}\sim 33.30\text{‰}$ ,表明硬石膏继承了沉积时海水的硫同位素组分. 表 2 所列黄铁矿的稳定硫同位素值变化范围为  $-5.86\text{‰}\sim 23.19\text{‰}$ ,沿风化壳剖面自上而下由负变正,与沉积时期硬石膏的稳定硫同位素值相比,分馏特点十分明显. 已有研究证实,黄铁矿形成过程中的硫同位素分馏小于  $1\text{‰}$ (Hill, 2000),可认为黄铁矿记录了其形成时硫化物中的硫同位素. 前述实验研究证实,细菌硫酸盐还原导致硫同位素分馏,形成的  $\text{H}_2\text{S}$  富集轻的硫同位素,由此认为,风化壳充填的黄铁矿是细菌硫酸盐还原作用的产物  $\text{H}_2\text{S}$  与风化壳中 Fe 结合形成.

### 3.4 鄂尔多斯油气盆地埋藏期古岩溶成因

表 2 中黄铁矿硫同位素值在风化壳剖面自上而下由负变正,逐渐接近地层中硬石膏的硫同位素值,反映了细菌硫酸盐还原体系中硫酸盐岩溶解供给  $\text{SO}_4^{2-}$  的能力由强变弱,体系由开放转变为封闭. 即,细菌硫酸盐还原作用开始时地层中有足够的硫酸盐岩可供溶解,为还原体系提供了充足的  $\text{SO}_4^{2-}$ . 体系对于  $\text{SO}_4^{2-}$  是开放的,使得还原产物与被还原的硫酸盐之间存在大的硫同位素分馏;加之古岩溶环境处于氧化环境转为还原环境的初期,裸露期风化壳中形成的大量空隙没有被完全充填,因而,细菌硫酸盐还原形成的  $\text{H}_2\text{S}$  能够沿风化壳剖面上移至风化壳顶部,与风化壳顶部的 Fe 结合形成硫同位素值偏低的黄铁矿. 随着细菌硫酸盐还原的继续,风

表 2 鄂尔多斯盆地含硫物质的硫同位素

Table 2 Values of sulfur isotope in anhydrite and pyrite in the weathering crust of Ordovician, Ordos Basin

井号	井深(m)	层位	矿物名称	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	样品来源	数据来源
陕 27 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1</sub>	结核状硬石膏	27.90	白云岩中的硬石膏斑晶	郑聪斌等, 1995
陕 12 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1</sub>	斑晶状硬石膏	27.10	白云岩中的硬石膏斑晶	郑聪斌等, 1995
陕 42 井		C <sub>2b</sub>	黄铁矿	-5.20	风化壳	郑聪斌等, 1997
陕 42 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-1</sub>	黄铁矿	-2.64	风化壳	章贵松等, 2000
陕 42 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-1</sub>	黄铁矿	6.60	洞穴	郑聪斌等, 1997
陕 42 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-2</sub>	黄铁矿	10.98	充填物	郑聪斌等, 1997
Z110		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-1</sub>	黄铁矿	22.20		郑聪斌等, 1997
陕 42 井		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1</sub>	斑晶状硬石膏	27.70	白云岩中的硬石膏斑晶	郑聪斌等, 1995
陕 42 井			层状硬石膏	28.00	白云岩上下围岩的层状硬石膏	郑聪斌等, 1996
陕 42 井			层状硬石膏	27.80	白云岩上下围岩的层状硬石膏	郑聪斌等, 1996
陕 16		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-3</sub>	黄铁矿	-5.86		章贵松等, 2000
陕 16		O <sub>1m</sub> 五 <sub>1-4</sub>	黄铁矿	9.52		章贵松等, 2000
C1		O <sub>1m</sub> 五 <sub>4-1</sub>	黄铁矿	22.60		章贵松等, 2000
榆 70	2 757.14	马五 <sub>1</sub>	黄铁矿	-4.47	溶孔、溶洞里的充填物黄铁矿	黄道军等, 2009
榆 70	2 758.50	马五 <sub>1</sub>	黄铁矿	6.60	溶孔、溶洞里的充填物黄铁矿	黄道军等, 2009
榆 70	2 759.71	马五 <sub>1</sub>	黄铁矿	10.22	溶孔、溶洞里的充填物黄铁矿	黄道军等, 2009
榆 70	2 760.73	马五 <sub>1</sub>	黄铁矿	23.19	溶孔、溶洞里的充填物黄铁矿	黄道军等, 2009

化壳底部地层中可供溶解的硫酸盐岩越来越少, 不能为还原体系提供  $\text{SO}_4^{2-}$ . 而还原体系对于  $\text{SO}_4^{2-}$  是封闭的, 这使得硫同位素分馏减小, 还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  的硫同位素值增大, 逐渐接近被还原的硫酸盐岩的硫同位素值. 这一阶段还原产物  $\text{H}_2\text{S}$  在风化壳中的迁移受早期形成的黄铁矿充填的影响, 不能到达风化壳顶部, 富集相对重同位素的黄铁矿的充填沿风化壳顶面下移, 进而表现出风化壳剖面自上而下黄铁矿的硫同位素值逐渐增大的特征. 这就从硫同位素分馏特征与硫酸盐岩的供给关系角度证实了细菌参与埋藏环境硫酸盐岩的溶解. 这一溶解作用的结果, 在风化壳底部发育了硫酸盐岩岩溶. 结合鄂尔多斯盆地奥陶系地层中膏岩广泛分布的特点分析得出, 膏岩溶解后, 实际观察到的是白云岩岩溶.

## 4 结论

(1) 稳定硫同位素可用来示踪细菌硫酸盐还原作用, 细菌硫酸盐还原作用导致稳定硫同位素分馏, 分馏程度与体系的温度和有无  $\text{SO}_4^{2-}$  供给有关. 在岩溶系统中, 稳定硫同位素的特征证实了系统内发生的地球化学作用为细菌硫酸盐还原作用及其驱动的硫酸盐岩溶解作用. (2) 细菌硫酸盐还原作用是鄂尔多斯油气盆地奥陶系古岩溶改造与演化的生物作用之一, 鄂尔多斯盆地奥陶系风化壳在中—深埋藏阶段, 地层中的硫酸盐岩在富含有机质的压释水溶

解后发生了细菌硫酸盐还原作用, 促使硫酸盐岩在埋藏环境中不断溶解, 发育了风化壳下部的岩溶, 形成了风化壳上部的黄铁矿.

致谢: 中国地质大学(北京)陈鸿汉教授对本项研究工作提供了有益的建议和帮助, 在此表示感谢!

## References

- Bai, W. H., Lü, X. M., Li, X. J., et al., 2002. The mode of palaeokarstification and the fine reconstruction of the palaeogeomorphology in the karst basin; taking Ordovician karst in eastern Ordos basin for example. *Geoscience*, 16(3): 292—298 (in Chinese with English abstract).
- Bolliger, C., Schroth, M. H., Bernasconi, S. M., et al., 2001. Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(19): 3289—3298. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00671-8
- Cai, C. F., Hu, W. S., Worden, R. H., 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim. *Marine and Petroleum Geology*, 18(6): 729—741. doi:10.1016/S0264-8172(01)00028-9
- 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).
- Canfield, D. E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7): 1117—1124. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00584

- Canfield, D. E., Habicht, K. S., Thamdrup, B., 2000. The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science*, 288(5466): 658—661. doi: 10.1126/science.288.5466.658
- Canfield, D. E., Olesen, C. A., Cox, R. P., 2006. Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3): 548—561. doi: 10.1016/j.gca.2005.10.028
- Chang, H. J., Chu, X. L., Huang, J., et al., 2007. Sulfur isotope fractionation accompanying bacterial action under sedimentary condition. *Geological Review*, 53(6): 807—813 (in Chinese with English abstract).
- Clark, I., Fritz, P., 1997. Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, Boca Raton.
- Dai, J. Y., He, S. L., 2009. Causation and implication of the coincidence of formation water and hydrogen sulphide in Jingbian gas field. *Natural Gas Geoscience*, 20(2): 287—291 (in Chinese with English abstract).
- Fu, J. H., Zheng, C. B., 2001. Evolution between North China Sea and Qilian Sea of the Ordovician and the characteristics of lithofacies palaeogeography in Ordos basin. *Journal of Palaeogeography*, 3(4): 25—34 (in Chinese with English abstract).
- Goldhaber, M. B., Kaplan, I. R., 1980. Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the gulf of California. *Marine Chemistry*, 9(2): 95—143. doi: 10.1016/0304-4203(80)90063-8
- Harrison, A. G., Thode, H. G., 1958. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society*, 54: 84—92. doi: 10.1039/TF9585400084
- He, Z. X., Zheng, C. B., Wang, C. L., et al., 2005. Cases of discovery and exploration of marine fields in China (part 2): Jingbian gas field, Ordos basin. *Marine Origin Petroleum Geology*, 10(2): 37—44 (in Chinese with English abstract).
- Hill, C. A., 1995. H<sub>2</sub>S-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 Geology 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. doi: 10.1016/S0009-2541(00)00217-5
- Huang, D. J., Wen, C. X., Ji, H. K., et al., 2009. Characteristics and key controlling factors of Ordovician weathering karst crust reservoir in the eastern part of Ordos basin. *Marine Origin Petroleum Geology*, 14(3): 10—18 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Kiyosu, Y., 1980. Chemical reduction and sulfur-isotope effects of sulfate by organic matter under hydrothermal conditions. *Chemical Geology*, 30(1—2): 47—56. doi: 10.1016/0009-2541(80)90115-1
- 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
- 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).
- Machel, H. G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1—2): 143—175. doi: 10.1016/S0037-0738(00)00176-7
- Machel, H. G., Krouse, H. R., Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373—389. doi: 10.1016/0883-2927(95)00008-8
- Scherer, S., Neuhaus, K., 2002. Life at low temperatures. Springer Verlag, New York.
- Trudinger, P. A., Chambers, L. A., 1985. Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22(12): 1910—1918. doi: 10.1139/e85-207
- Wan, X. N., Shi, Y. C., Zheng, C. B., et al., 1997. Paleokarst self-closed system and the distribution of gas & water in middle of Shan-Gan-Ning basin. *Journal of Chengdu University of Technology*, 24(Suppl.): 136—141 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. L., Wang, C. L., Chen, Z. L., et al., 2005. Study of Ordovician weathering crust karst reservoirs in Ordos basin. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 12(3): 32—35 (in Chinese with English abstract).
- Xi, S. L., Li, Z. H., Wang, X., et al., 2006. Distribution and exploration potential of Ordovician reservoir in Ordos basin. *Oil & Gas Geology*, 27(3): 405—412 (in Chi-

nese with English abstract).

Xi, S. L., Zheng, C. B., Xia, R. Y., 2005. Geochemical model of compaction released water karst in the Ordovician of Ordos basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 23(2): 354—360 (in Chinese with English abstract).

Zhang, F. E., Zhang, S., Qi, J. X., et al., 2010. Bacterial mechanism of the development of sulfate karst in burial environment. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 35(1): 146—154 (in Chinese with English abstract).

Zhang, G. S., Zheng, C. B., 2000. Compaction-released water karst and natural gas migration, accumulation, and reservoir formation. *Carsologica Sinica*, 19(3): 199—205 (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., Ji, X. L., Jia, S. Y., 1995. Palaeokarst features of Ordovician weathering crust in the centre of Shan-Gan-Ning basin. *Carsologica Sinica*, 14(3): 280—288 (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-Gan-Ning basin. *Carsologica Sinica*, 16(4): 352—361 (in Chinese with English abstract).

Zheng, C. B., Wang, S. L., Jia, S. Y., 1996. Formation and evolution of caves in main production formation in the central part of Shan-Gan-Ning gasfield. *Journal of Geology & Mineral Resource in North China*, 11(1): 73—79 (in Chinese with English abstract).

Zheng, Q., 2009. Effect of ecological factors on growth of sulfate-reducing bacteria. *China Resources Comprehensive Utilization*, 27(2): 25—27 (in Chinese with English abstract).

Zheng, X. C., Ren, Y. X., 1998. Denudation pores and cavities in a main gas-producing formation in Ordos basin. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 20(1): 7—12 (in Chinese with English abstract).

Zheng, Y. F., Chen, J. F., 2000. Stable isotope geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).

中国海上油气(地质), 12(2): 122—126.

常华进, 储雪蕾, 黄晶, 等, 2007. 沉积环境细菌作用下的硫同位素分馏. *地质论评*, 53(6): 807—813.

代金友, 何顺利, 2009. 靖边气田“疏水耦合”现象的成因与启示. *天然气地球科学*, 20(2): 287—291.

付金华, 郑聪斌, 2001. 鄂尔多斯盆地奥陶纪华北海和祁连海演变及岩相古地理特征. *古地理学报*, 3(4): 25—34.

何自新, 郑聪斌, 王彩丽, 等, 2005. 中国海相油气田勘探实例之二: 鄂尔多斯盆地靖边气田的发现与勘探. *海相油气地质*, 10(2): 37—44.

黄道军, 文彩霞, 季海馄, 等, 2009. 鄂尔多斯盆地东部奥陶系风化壳储层特征及主控因素分析. *海相油气地质*, 14(3): 10—18.

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.

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.

万新南, 石豫川, 郑聪斌, 等, 1997. 陕甘宁盆地中部深埋藏古岩溶自封闭体系与气、水分布特征. *成都理工学院学报*, 24(增刊): 136—141.

王雪莲, 王长陆, 陈振林, 等, 2005. 鄂尔多斯盆地奥陶系风化壳岩溶储层研究. *特种油气藏*, 12(3): 32—35.

席胜利, 李振宏, 王欣, 等, 2006. 鄂尔多斯盆地奥陶系储层展布及勘探潜力. *石油与天然气地质*, 27(3): 405—412.

席胜利, 郑聪斌, 夏日元, 2005. 鄂尔多斯盆地奥陶系压释水岩溶地球化学模拟. *沉积学报*, 23(2): 354—360.

张凤娥, 张胜, 齐继祥, 等, 2010. 埋藏环境硫酸盐岩岩溶发育的微生物机理. *地球科学——中国地质大学学报*, 35(1): 146—154.

章贵松, 郑聪斌, 2000. 压释水岩溶与天然气的运聚成藏. *中国岩溶*, 19(3): 199—205.

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, 冀小林, 贾疏源, 1995. 陕甘宁盆地中部奥陶系风化壳古岩溶发育特征. *中国岩溶*, 14(3): 280—288.

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—361.

郑聪斌, 王世录, 贾疏源, 1996. 陕甘宁盆地中部气田主要产层孔洞的形成及演化. *华北地质矿产杂志*, 11(1): 73—79.

郑强, 2009. 生态因子对硫酸盐还原菌生长的影响. *中国资源综合利用*, 27(2): 25—27.

郑秀才, 任玉秀, 1998. 鄂尔多斯盆地主力产气层溶蚀孔洞特征. *江汉石油学院学报*, 20(1): 7—12.

郑永飞, 陈江峰, 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社.

## 附中文参考文献

拜文华, 吕锡敏, 李小军, 等, 2002. 古岩溶盆地岩溶作用模式及古地貌精细刻画——以鄂尔多斯盆地东部奥陶系风化壳为例. *现代地质*, 16(3): 292—298.

蔡春芳, 马振芳, 杨贤州, 1998. 圈闭中油气的次生蚀变作用.