

四川盆地海相三叠纪硫同位素组成与地质成因分析

陈林容

(中国石化股份公司西南分公司勘探开发研究院, 成都 610081)

摘 要:文章通过对四川盆地海相三叠纪蒸发岩硫同位素 ^{34}S 组成特征的对比分析, 针对该区域三叠系 ^{34}S 具有异常高值并且呈现随时间由早到晚逐渐轻化的特点, 结合其沉积地质背景、物化条件, 特别是对复杂条件下同位素分馏、地质地球化学特征的研究, 对硬石膏的 ^{34}S 异常高值和随蒸发而逐渐贫化的地质成因进行了探讨, 旨在为重建古环境及地层的划分和对比提供重要依据。研究表明, 硬石膏中 ^{34}S 异常高值的产生主要是处在封闭环境、硫酸盐细菌还原时的同位素分馏作用的结果。

关键词:硫同位素; ^{34}S 值; 同位素分馏; 沉积环境; 蒸发岩

中图分类号: P593

文献标识码: A

引 言

四川盆地早、中三叠世是一个以上升为主的从海侵到海退有着多韵律结构特征的印支旋回。早、中三叠世为海相碳酸盐岩夹蒸发岩及碎屑岩, 晚三叠世主要为陆相碎屑岩。整个三叠纪经历了从广海盆地相——台棚浅海相——局限海相——泻湖相——盐湖相——陆相的沉积演化过程。本文针对该区域三叠纪硫同位素 ^{34}S 具有异常高值并呈现随时间由早到晚逐渐轻化的特点, 详细探讨导致这种情况的地质成因。

1 硫同位素组成的分布特征

通过对四川盆地三叠纪采集的 181 件硬石膏 ^{34}S 值对比发现, 不同层段硬石膏 ^{34}S 值不同, 相同层段 ^{34}S 值则相近, 根据其特征将其化为四个组。第一组为嘉二段, 它有着异常高的 ^{34}S 值, 平均为 33.7‰; 二组为嘉四段、嘉五段以及雷一段, 其的 ^{34}S 值十分接近, 其平均值分别为 28.0‰和 27.8‰, 相差不超过 1‰; 三组为雷三段和四组为雷四段, 其平均值分别为 21.6‰和 16.5‰(表 1)。将各段的硫同位素平均值表示于剖面图(图 1)。由此可看出, 四川盆地三叠系硬石膏 ^{34}S 值变化幅度为 16.5‰~33.7‰, 硫同位素组成有随时间呈现出轻化的趋势, 即硬石膏由老至新以富集重硫同位

素转为富集轻硫同位素。

表 1 四川盆地中、下三叠系硬石膏中硫同位素 (^{34}S) 统计表

层 位	样品数 (件)	^{34}S (‰) 值变化幅度	平均 ^{34}S (‰)
T_2b^{4-2} (T_2f^{2-2})	24	14.5 ~ 17.2	16.5
T_2b^{3-2} (T_2f^{3-2})	6	19.7 ~ 23.3	21.6
T_2b^1 (T_2f^1)	23	24.7 ~ 29.5	27.8
T_1j^{5-2}	57	26.1 ~ 30.9	28.0
T_1j^{4-2}	63	27.87 ~ 30.90	28.0
T_1j^2	8	32.4 ~ 34.9	33.7

2 硫同位素组成与沉积环境的关系

四川盆地海相三叠纪硬石膏的 ^{34}S 值异常高和随蒸发而逐渐贫化的特点, 归结起来可能是以下因素引起的, 如: 由于细菌把硫酸盐还原成硫化物, 各个孤立蒸发盆地剩余硫酸盐中的 ^{34}S 有不同程度的富集; 海水蒸发沉积过程中产生的同位素分馏作用; 地壳运动强弱、地质事件的发生、成岩后期的矿物自身淋滤作用; 体系开放后海水及淡水河流带来了轻同位素的硫酸盐对蒸发沉积盐盆的干扰等^[1]。

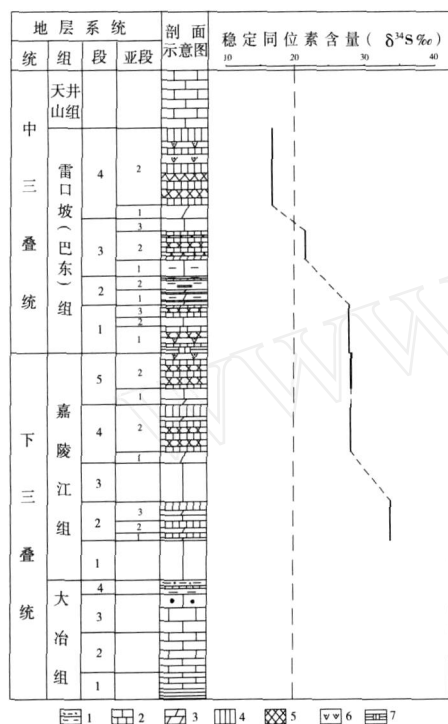
2.1 硫酸盐的细菌还原作用及封闭体系中的 ^{34}S 富集

自然界中, 硫同位素组成变化的最重要原因是厌氧细菌 (如生活在 pH 值为 6.3 ~ 8.6 的海洋与湖泊沉积物中的去磺弧菌) 引起的硫酸盐离子的还原作用, 这种

收稿日期: 2009-11-18

作者简介: 陈林容 (1960-), 女, 河北南和人, 工程师, 主要从事地质矿产及油气勘探方面的研究。

作用在浅海和潮湾的泥浆中最为发育。细菌起着特殊催化剂的作用,可把有机物和元素氢作为其生命活动的能源,利用硫酸盐中的氧去氧化它们,同时把硫酸盐还原为更富集 ^{32}S 的硫化氢。这种作用在极端情况下可造成高达 5% 的同位素分馏^[2]。



1. 砂质泥岩、泥岩; 2. 石灰岩; 3. 白云岩; 4. 硬石膏岩;
5. 石盐岩; 6. 杂卤石岩; 7. 绿豆岩

图 1 四川盆地中、下三叠统硫同位素地层分布略图

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,根本原因是含 ^{34}S 的分子较含 ^{32}S 的分子零点能低,因而在无机体系内硫酸盐离子还原成硫化氢的过程中, $^{32}\text{S}-\text{O}$ 键比 $^{34}\text{S}-\text{O}$ 键更容易被打断。哈里森与索德^[3]用实验证明了这一点,并得出结论用无机方法还原 SO_4^{2-} 最初产生的 H_2S 比硫酸盐富集 ^{32}S 大约 22‰。

在各种条件下产生的总同位素分馏取决于每一步的同位素效应,各步的相对速度以及硫酸盐消耗的程度,而这些又与温度、氢的来源与浓度、硫酸盐浓度及细菌群密度等因素有关。因此,硫酸盐的细菌还原过程是非平衡状态的硫同位素分馏作用。

自然界的硫酸盐经细菌还原为硫化物有两种环境^[2]:开放体系或封闭体系,二者截然不同。开放体系中,硫酸盐还原细菌与相对无限的硫酸盐接触,所消耗的硫酸盐得到源源不断的补充,反应物的同位素组成相对不变,此时还原生成的硫化物相对于残余硫酸盐来说具有稳定的 ^{34}S 值。在封闭体系中则相反,细菌仅与有限的硫酸盐接触,所形成硫化物与残余硫酸盐的 ^{34}S 只取决于参加反应的硫酸盐的量,或者说在封闭体系中

硫酸盐和硫化物的 ^{34}S 值变化是硫化物与硫酸盐比值的函数。这种封闭体系中的硫化物和硫酸盐的 ^{34}S 值变化,其同位素效应为 -30‰ 左右(图 2)。

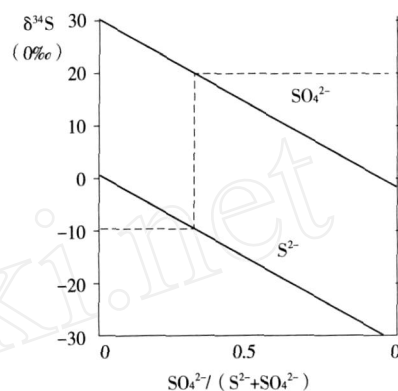
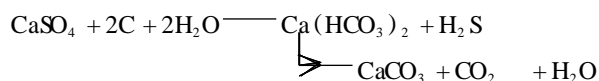


图 2 封闭体系条件下硫酸盐和硫化物的 ^{34}S 值变化为硫化物/硫酸盐比值的函数*

由此,我们自然联想到 T_1J^2 、 T_1J^{4+5} 和 T_2I^1 具有异常高的 ^{34}S 值,说明当时盆地海相硫酸盐处于封闭系统的环境,且有大量的厌氧细菌经硫酸盐还原为硫化氢或其它硫化物。

从生物化学作用来看,随着海水的逐渐退出,生物和藻类繁茂;但随着蒸发作用的加强,卤水含盐度增高,生物的活动受到很大抑制,加之盆地水体较深,转化为还原环境。这时,卤水中的硫酸盐与有机质在厌氧微生物的作用下,产生脱硫作用,还原分解出 H_2S 和 CO_2 ,即细菌从硫酸盐离子中分离出氧并且放出比硫酸盐更富集 ^{32}S 的 H_2S :



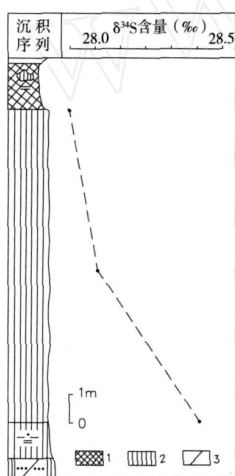
根据成都理工大学的研究,卤水中往往富含微生物^[4]。因此,在成岩及深埋封闭阶段高于常温的条件下,有机质的分解及脱硫酸盐作用进行得十分强烈。

上述作用由于区内各储气藏较丰富,相邻硬石膏层发育,可源源不断地向水中转移、补充 SO_4^{2-} ,促使反应持续进行,并使水在强烈的脱硫酸盐条件下,既含有丰富的 H_2S ,又保有一定数量的 SO_4^{2-} 。在岩石裂缝中常见到次生黄铁矿、自然硫及次生方解石脉等,也应是这一还原条件下的产物。

塔奇等人^[5]还计算了 25 时的化学平衡即 $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ 溶液 + $\text{H}_2^{34}\text{S}_\text{气} \rightleftharpoons ^{34}\text{SO}_4^{2-}$ 溶液 + $\text{H}_2^{32}\text{S}_\text{气}$ 的分馏系数 = 1.075。这一平衡在低温下是不可能由化学体系能达到的,而在细菌中则可通过酶催化的硫酸盐还原反应而达到。在 25 时,这一交换平衡能使 H_2S 相对于硫酸盐富集 ^{32}S 高达 75‰。因此,这一平衡交换反应也是使硫酸盐的 ^{34}S 值增高的一个因素。

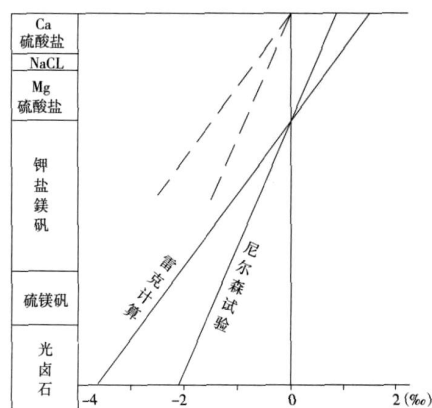
2.2 海水蒸发沉积过程中产生的同位素分馏作用

由于含 ^{34}S 异常高的蒸发岩的沉积作用发生在与大洋隔绝的封闭型盆地中,因而出现了强同位素效应。但随着溶解硫酸盐数量减少,蒸发岩中同位素 ^{34}S 就会越来越贫乏。尼尔森和雷克深谙蒸发旋回晚期阶段产生的硫酸盐(即属于钾—镁相)的 ^{34}S 较少,是由于“早期”石膏—硬石膏的分馏耗去了大量 ^{34}S (图3)。剖面中上下层的 ^{34}S 的差别一目了然,此种消耗作用看来起因于结晶时的分馏作用,这在理论上已被索德和芒斯特论述过,并为蒸发实验所验证(图4)。由图4可知,蒸发岩中80%以上的硫酸盐其 ^{34}S 值与海水硫酸盐的差别不大于1.6%,只有像硫镁矾和光卤石这类从残余溶液中结晶出的矿物,才明显比海水硫酸盐的原始同位素组成贫 ^{34}S 。



1. 石盐岩;2. 硬石膏岩;3. 白云岩

图3 在蒸发沉积过程中硬石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 的贫化现象



注:沉淀物在同位素上“较重”于当时的溶液,若吸取继续进行,沉淀物(实线)和溶液(虚线)的 $\delta^{34}\text{S}$ 都将下降。因为浓度标尺取对数值,故线条是直的。

图4 海水蒸发硫酸盐沉淀时同位素的分馏

再者,扩散作用也可在同一蒸发旋回中引起同位素分馏。我们知道,气体分子的平动速度与分子量的平方

根成反比,因此,含有不同同位素的分子就有不同的平动速度,就 H_2S 而言:

$$\frac{V(^1\text{H}^1\text{H}^{32}\text{S})}{V(^1\text{H}^1\text{H}^{34}\text{S})} = \sqrt{\frac{36}{34}} = 1.026$$

即 $^1\text{H}_2^{32}\text{S}$ 分子的平动速度比 $^1\text{H}_2^{34}\text{S}$ 分子快26%。气体扩散时,这种速度差能引起同位素分馏,如由还原作用形成且富集同位素 ^{32}S 的硫化氢可以扩散到上层,在那里被氧化为硫酸盐,并把同位素组成较轻的硫带入硫酸盐中。

以上两种因素均是造成上层蒸发岩较下层蒸发岩富集轻硫同位素的原因。

2.3 地壳运动相对稳定、成岩期后的自身淋滤作用引起的同位素组成变化

从图1可看出, T_1j^2 的成化程度远不及 T_1^{4+5} 和 T_2I^1 ,却有着异常高的 ^{34}S 值,且平均值高达33.7%。初步推测,这可能是由两方面因素造成:

2.3.1 成岩期间

T_1j^2 成岩期是在 T_1j^1 广泛海侵后,台地转为海退环境的第一个成盐期。当时盆地处于与外海隔绝的浅水盐湖还原环境,在强烈的蒸发作用下,沉积了硬石膏。由于地壳运动相对稳定,盐湖平静且处于封闭还原环境,因此不仅有利于蒸发岩的沉积,而且有利于在蒸发岩(硬石膏)中富集 ^{34}S 。地壳下降发生海侵时,中断了成盐作用,由于海水的能量不大,地势平坦,且入侵时间不长,故而石膏矿物得以保存,而且不影响石膏中的 ^{34}S 值。随后台地再度转为海退,盐湖又重新处于封闭还原的平静环境。这样不仅一开始沉积的石膏 ^{34}S 值就高,而且由于有海水的补充,所以,这一高值能维持到从 T_1j^2 开始到 T_1j^2 结束,并且没有大的变动。

2.3.2 成岩期后

在原生沉积作用后, T_1j^2 盐岩深埋地腹,在漫长的地质历史中,由于温度、压力、溶液等物理化学因素变化的影响,其对成岩及成岩期后的变化作用相当敏感。不仅岩石孔隙率减小,原沉积层中的孔隙水被部分挤出,而且蒸发岩之结晶水在高温高压下也可能脱出。盆地内三叠系蒸发岩剖面中的硬石膏层及无水钾镁矾、硫镁矾、钾盐镁矾等“高温相矿物”,应是石膏含结晶水较多的钾盐热溶脱水变质转化的结果^[6]。这一过程虽然在较长时期内缓慢进行,但其影响却不容忽视:贫 ^{34}S 的(硬)石膏及氯化物盐被溶化掉了,富 ^{34}S 的(硬)石膏则保存下来。

2.4 开放系统中海水和淡水的侵入造成 ^{34}S 贫化

T_2I^1 是继 T_2I^2 海退之后的一个不稳定海侵海退成盐时期,与前面的成盐期迥然不同。它以硬石膏层薄,

盐层厚大,夹于大套碳酸盐岩中为特色,反映了古卤水贫 SO_4^{2-} 的特点,其中盐岩层结晶粗大(可达 $5 \sim 9\text{cm}$), $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ 值平均为 0.1 左右,接近于正常海水形成的盐岩的最低值,并且硫同位素组成 ^{34}S 的平均值为 21.6‰,这些都说明盐湖处于水体较深的泻湖环境,在盐岩沉积时,受海水和淡水侵入的影响,经历了“淋洗”或再结晶的过程。所以 T_2^1 的盐岩为近于正常的海相蒸发沉积。

2.5 对 T_2^1 贫 ^{34}S 的解释

T_2^1 是盆地三叠纪最后一个成盐期。此时江南古陆和大巴山古陆较活跃,提供了大量陆屑物质^[4]。盐湖处于蒸发环境,沉积了硬石膏、K、Mg 硫酸盐矿物,说明该成盐期咸化程度并不低。但从硫同位素组成上看,其 ^{34}S 值的平均值为 16.5‰,比正常海水还低,其原因如下:

(1) 从沉积剖面上看,蒸发岩与碳酸盐频繁交替,甚至出现红层,说明盐湖临近古陆,明显受到河流或湖泊淡水的干扰;

(2) 随着岩盐及 K、Mg 硫酸盐矿物的沉积,即溶解硫酸盐的数量不断减少,蒸发盐就会越来越贫同位素 ^{34}S ;

(3) 从蒸发岩与碳酸盐岩频繁交替出现,可知地壳运动的频率及强度增大,因此不利于蒸发岩的沉积,同位素 ^{34}S 也不易富集,而趋于分散;

(4) 从沉积剖面看,盆地东部早中三叠世沉积建造的发展,早期为碳酸盐建造,中期逐渐形成碳酸盐岩—蒸发岩建造,晚期则发育红色砂泥岩建造。这与大地构造旋回的普遍规律一致,表现为完整的海退沉积序列。因此, T_2^1 成盐期有可能是大量 ^{34}S 已被消耗而进入的最后一个高咸化阶段,同时也说明了从 T_1^2 到 T_2^1 硫同位素组成出现轻化趋势的原因。

3 ^{34}S 值的突变与地质事件的关系

· 格里年科和 · 格里年科曾指出^[1]: 沉积物中发现硫酸盐同位素组成的急剧变化,往往同一定的地质事件有关。纵观四川盆地地下中三叠纪硫同位素地层分布,发现共有两个层位发生了 ^{34}S 值突变。其中一个是在 T_1^2 与 $\text{T}_1^4 - \text{T}_2^1$ 间, ^{34}S 值相差将近 6‰。研究表明^[6], T_1^2 与 $\text{T}_1^4 - \text{T}_2^1$ 的岩性都是碳酸盐岩与蒸发盐岩的交互层,只是咸化程度不同而已,其沉积环境均属蒸发台地盐湖环境,故造成差值近 6‰ 应归结于 T_1^3 长期广泛海侵的结果。另一个 ^{34}S 较大差异发生在 $\text{T}_1^4 - \text{T}_2^1$ 与 T_2^2 间,其 ^{34}S 相差超过 6‰。如

前所述, $\text{T}_1^4 - \text{T}_2^1$ 为蒸发台地盐湖环境,沉积物主要为石膏、石盐、白云岩,无石灰岩,海水 SO_4^{2-} 较富,浓度高,石盐中 $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ 值一般为 $0.38 \sim 0.5$; 而 T_2^2 则是台地泻湖环境,沉积物主要为石灰岩、石盐,石膏较少,海水 SO_4^{2-} 偏低,缺 Mg^{2+} ,石盐中 $\text{Br} \cdot 10^3 / \text{Cl}$ 值最大仅 0.17,明显低于正常海水。两种不同的沉积环境所形成的硫酸盐岩中硫同位素组成的突变,反映了 $\text{T}_2^1 - \text{T}_2^2$ 时由于江南古陆的抬升和剥蚀,为盆地提供了大量陆源碎屑物质,并使海水淡化,这一地质事件当是 T_2^1 与 T_2^2 硫同位素差异的重要因素。

4 结束语

(1) 四川盆地地下中三叠纪的硫酸盐矿物形成于海洋台盆盐湖环境,硬石膏中 ^{34}S 高异常值的产生主要是处在封闭环境、硫酸盐细菌还原时的同位素分馏作用的结果。

(2) 海相蒸发岩硫同位素组成不同,则沉积环境亦不相同——例如 $\text{T}_1^4 - \text{T}_2^1$ 、 T_2^2 和 T_2^3 , 它们分别为蒸发岩台地浅水盐湖环境,台地泻湖环境和台地临近古陆盐湖环境。所以,运用硫同位素组成分析蒸发岩的沉积相是一个重要手段。

(3) 矿物的成岩作用和再沉积作用几乎不改变硫同位素组成,因此可以利用硫同位素组成进行蒸发岩地层的划分和对比。

(4) 就硫酸盐沉积阶段而言,很难度量其咸化程度的高低。就一个硬石膏沉积序列而论,如果剖面上下 ^{34}S 值相同,则可以说其咸化程度相同;如果剖面上出现上低下高的 ^{34}S 值,则说明上部硫酸盐沉积时盐湖咸化程度更高,也说明盐湖的封闭程度比前者更高。

参考文献:

- [1] · 格里年科, · 格里年科. 硫同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] 陈岳龙, 杨忠芳, 赵志丹. 同位素地质年代学与地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [3] 宋忠宝. 同位素地质新进展: 技术、方法、理论与应用 [J]. 西北地质, 2004, 37(2): 107-108.
- [4] 林耀庭. 四川盆地三叠纪海相沉积石膏和卤水的硫同位素研究 [J]. 盐湖研究, 2003, 11(2): 1-7.
- [5] 陈骏, 王鹤年. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [6] 席明杰, 马生明. 硫同位素在地球化学异常成因研究中的应用 [J]. 地质学报, 2009, 83(5): 705-718. 程 [J]. 四川理工学院报: 自然科学版, 2005, 18(3): 54-58.

(下转 248 页)

参考文献:

- [1] Rego C. A subpath ejection method for the vehicle routing problem [J]. *Management Science*, 1998, 10: 1447-1458.
- [2] Storn R, Price K. Differential evolution-A simple and efficient heuristic strategy for global optimisation over continuous spaces [J]. *Journal of Global Optimisation*, 1997, 11: 341-375.
- [3] Glover F, Kochenberger G A. *Handbook of Metaheuristics* [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [4] Beasley J E. Route-first cluster-second methods for vehicle routing [J]. *Omega*, 1983, 11: 403-408.
- [5] Prins C. A simple and effective evolutionary algorithm for the vehicle routing problem [J]. *Computers & Operations Research*, 2004, 31: 1985-2002.
- [6] Haubelt C, Gamenik J, Teich J. Initial population construction for convergence improvement of moeas [J]. In Coello C, Aguirre A, Zitzler E, eds: *Evolutionary Multi-criterion Optimization, EMO'2005*, 2005, 3410 of LNCS: 191-205.
- [7] 曹二保, 赖明勇, 聂凯. 带时间窗的车辆路径问题的改进差分进化算法研究 [J]. *系统仿真学报*, 2009, 21 (8): 2420-2423.
- [8] Lehmer H. Teaching combinatorial tricks to a computer [J]. In *Proc. Sympos Appl Math. Combinatorial Analysis*, Amer Math. Soc., Providence, R. I., 1960, 10: 179-193.
- [9] 韩丽霞, 王宇平. 解旅行商问题的一个新的遗传算法 [J]. *系统工程理论与实践*, 2007, 12: 145-150.
- [10] Gendreau M, Hertz A, Laporte G. A tabu search heuristic for the vehicle routing problem [J]. *Management Science*, 1994, 40: 1276-1290.
- [11] Osman I H. Metastrategy simulated annealing and tabu search algorithms for the vehicle routing problem [J]. *Annals of Operations Research*, 1993, 41: 421-451.
- [12] Baker B M, Ayechew M A. A genetic algorithm for the vehicle routing problem [J]. *Comput Oper Res*, 2003, 30: 787-800.

A Route-first Cluster-second Heuristic for Vehicle Routing Problem

SHAN Kun, XIANG Xiao-lin

(School of Business Management, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The paper presents a metaheuristic algorithm for vehicle routing problem based on a route-first cluster-second heuristic. Lehmer code is used to represent custom nodes for mutation operations before getting a hamilton circuit solution by differential. The set of TSP solutions are split into VRP solution set according to vehicle capacity constraints. Finally, the improved solution by tabu search is taken as one of the initial solutions to restart a new algorithm iteration. Best solutions are achieved in computational experiments, which demonstrates that the proposed method performs well.

Key words: vehicle routing problem; differential evolution; Lehmer code; tabu search

(上接第 241 页)

Investigation on Sulfur Isotopic Composition and Its Geological Genesis of Marine Triassic Anhydrite in Sichuan Basin

CHEN Lin-rong

(Exploration & Production Research Institute, SWPB, SINOPEC, Chengdu 610081, China)

Abstract: By the comparative analysis on sulfur isotopes (i.e., ^{34}S) with the characteristics of the marine Triassic evaporite in Sichuan Basin, for the Triassic ^{34}S with the features of abnormal high values and presents gradually lighter from day to night in the region, combined the background of its deposition geological physical-chemical conditions, particularly the study on isotope fractionation, geological and geochemical characteristics under complex conditions, ^{34}S abnormal high values of the anhydrite and the geological causes of its gradual poverty with evaporation are discussed, which aimed at providing an important basis for the reconstruction of ancient environment, the division and comparison of stratum. It is shown that ^{34}S abnormal high values of the anhydrite mainly due to the isotope fractionating effects in a closed environment and when sulfate was reduced by bacteria.

Key words: sulfur isotopes; ^{34}S value; isotope fractionation; sedimentary environment; evaporite