

# 长岭断陷火山岩储层内碳酸盐矿物 碳氧同位素组成及其成因

于文修<sup>1,2</sup>, 陆建林<sup>2</sup>, 张庆龙<sup>1</sup>, 张彦霞<sup>2</sup>, 王保华<sup>2</sup>

1. 南京大学 地球科学系, 南京 210093; 2. 中石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 无锡 214151

**摘要:** 碳酸盐矿物是火山岩储层内重要的矿物成分, 长岭断陷火山岩储层内的自生碳酸盐矿物主要是方解石。本文通过对营城组储层内方解石矿物的碳氧同位素特征分析, 探讨储层内碳酸盐矿物成因。研究表明, 长岭断陷火山岩储层内方解石  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值范围为  $-12.7\text{‰} \sim 0.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  值范围为  $3.8\text{‰} \sim 12\text{‰}$ , 具有高  $\delta^{18}\text{O}$  值。与方解石平衡的  $\text{CO}_2$  碳同位素计算值范围较宽, 为  $-16.0\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$ , 表明其形成物质的多源性。在  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$  图解中显示, 形成碳酸盐矿物的  $\text{CO}_2$  来源于幔源-岩浆无机成因的  $\text{CO}_2$  和有机质演化过程中产生的  $\text{CO}_2$ , 以无机成因  $\text{CO}_2$  源为主。这些无机成因  $\text{CO}_2$ 、有机成因  $\text{CO}_2$  和沉积有机质热演化产生的有机酸溶于流体, 形成酸性流体。火山岩储层中碳酸盐矿物的形成实质就是这种酸性流体与储层围岩反应的结果。

**关键词:** 火山岩储层; 碳氧同位素; 碳酸盐矿物; 方解石; 长岭断陷

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)01-0082-07

## Carbon and Oxygen Isotopic Compositions and Genesis of Carbonate Minerals in a Volcanic Reservoir from the Changling Rift

YU Wen-xiu<sup>1,2</sup>, LU Jian-lin<sup>2</sup>, ZHANG Qing-long<sup>1</sup>, ZHANG Yan-xia<sup>2</sup>, WANG Bao-hua<sup>2</sup>

1. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SEPRI, Wuxi 214151, China

**Abstract:** Carbonate mineral is an important mineral component in the YingCheng formation volcanic reservoir of the Changling rift, and calcite is the main authigenic carbonate mineral. On the basis of isotopic analyses of C and O in the calcite, the genesis of authigenic carbonate mineral in this volcanic reservoir was studied. The results show that the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  values of calcite in samples collected from the volcanic reservoir of the Changling rift range from  $-12.7\text{‰}$  to  $0.4\text{‰}$ ; that these samples are characterized by high  $\delta^{18}\text{O}$  values of from  $3.8\text{‰}$  to  $12\text{‰}$ ; and that the calculated  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $\text{CO}_2$  gas equilibrium with calcite range from  $-16.0\text{‰}$  to  $2.2\text{‰}$ . The large variation of carbon and oxygen isotope compositions indicates that mineral-forming material may derive from multiple sources. The  $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$  diagram of calcite suggests that the calcite-forming  $\text{CO}_2$  gas originated from both inorganic and organic sources, mantle and magma are major sources and sedimentary organic matter is the secondary source. The inorganic and organic  $\text{CO}_2$  gases and organic acids produced by the thermal evolution of organic matter dissolved in the fluid to form an acidic fluid. Finally, this fluid reacted with silicate mineral in the volcanic reservoir to form carbonate mineral.

**Key words:** volcanic reservoir; C-O isotope; carbonate minerals; calcite; Changling rift

收稿日期: 2011-08-28 收到, 09-11 改回

基金项目: 中国石油化工集团科技部 2010 年基础性研究资助项目(P10024).

第一作者简介: 于文修(1975—), 男, 博士后, 研究方向: 火山岩储层及岩石学研究. E-mail: ywxok@yahoo.com.cn.

随着我国及世界上诸多火山岩油气藏的发现,火山岩油气藏作为油气勘探的新领域,引起了广大石油工作者的关注。火山岩储层作为勘探开发的目标,对其演化及形成机制进行研究有着重要的理论意义。由于火山岩储层研究起步较晚,尚未形成统一的研究模式<sup>[1~2]</sup>。因此,在长岭断陷深层火山岩储层特征研究中,多数研究者考虑到火山岩储层特殊性的同时,主要借鉴沉积岩储层的研究方法,取得了大量成果。随着研究的深入,火山岩储层在演化过程中成岩矿物的溶蚀、重结晶等现象对火山岩储层储集性能的影响,越来越受到学者们的重视<sup>[3]</sup>。

碳酸盐矿物是火山岩储层中重要的矿物成分,它的溶蚀作用会产生储集空间,增加储层的储集性能,它的结晶沉淀会占据孔隙空间,降低储层的储集性能,且在火山岩储层中的变化比较复杂,相比长石等铝硅酸盐矿物更易随环境的改变而变化。前人的研究表明,形成碳酸盐矿物的 CO<sub>2</sub> 来源主要为无机和有机两大类,无机来源包括岩浆脱气<sup>[4,5]</sup>或碳酸盐热解<sup>[6]</sup>,有机来源指有机质脱羧基所生成的 CO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>,不同的来源所形成的碳酸盐矿物其碳氧同位素组成不同。目前,我国学者通过碳酸盐矿物碳氧同位素特征探讨碎屑岩油气储层、沉积或变质金属矿床内的碳酸盐矿物胶结物的成因及形成条件<sup>[8~11]</sup>。本文借鉴前人的研究方法,通过对松辽盆地南部长岭断陷营城组火山岩储层中碳酸盐矿物填隙物碳氧同位素组成特征的研究,来探讨碳酸岩矿物形成的物质来源和流体条件,以期研究火山岩储层演化过程中其它矿物溶蚀、结晶的环境提供依据。

## 1 地质概况与样品描述

长岭断陷是松辽盆地南部最大的断陷之一,具有断、拗双层结构,中生代早期为断陷盆地发育阶段,晚白垩世以后为拗陷盆地发育阶段。断陷期早白垩世火山岩地层广泛发育,其中以营城组、火石岭组火山岩最为发育,当前油气勘探突破主要在营城组。营城组发育酸性火山熔岩和火山碎屑岩,岩性以酸性流纹岩和凝灰岩为主。上覆地层为登娄库组的砂砾岩、细砂岩、粉砂岩和暗色泥岩互层。下伏地层为沙河子组的灰色粉砂质泥岩、灰黑色泥岩、灰白色粉砂岩和细砂岩,底部发育一套砂砾岩。两者皆与营城组呈不整合接触。

分析样品取自碳酸盐含量较高的火山岩储层钻井岩心,经岩石薄片观察和 XRD 分析显示,储层样品中的碳酸盐矿物含量较高(3%~8%),主要为方解石,多数样品未检出菱铁矿和白云石等其它碳酸

盐矿物,即使是检出其它碳酸盐矿物的样品,其含量(0.1%~0.6%)也很低。而非储层新鲜的火山岩样品多数未检出碳酸盐矿物或检出极小含量(0.1%~0.3%)。因此判断,储层中的碳酸盐矿物主要为储层演化过程中的自生矿物,且以方解石为主,方解石矿物的碳、氧同位素组成特征,即可代表研究区火山岩储层内自生碳酸盐矿物填隙物的碳、氧同位素组成特征。岩石标本和镜下观察显示,储层中方解石矿物的产出方式有块状、粒状和连生结构。它们主要占据长石溶蚀形成的次生孔隙、矿物裂缝及岩体构造裂隙空间(图 1)。前期方解石存在溶蚀现象,部分亮晶方解石晶面洁净,晶形完好,可能是后期重结晶作用形成。

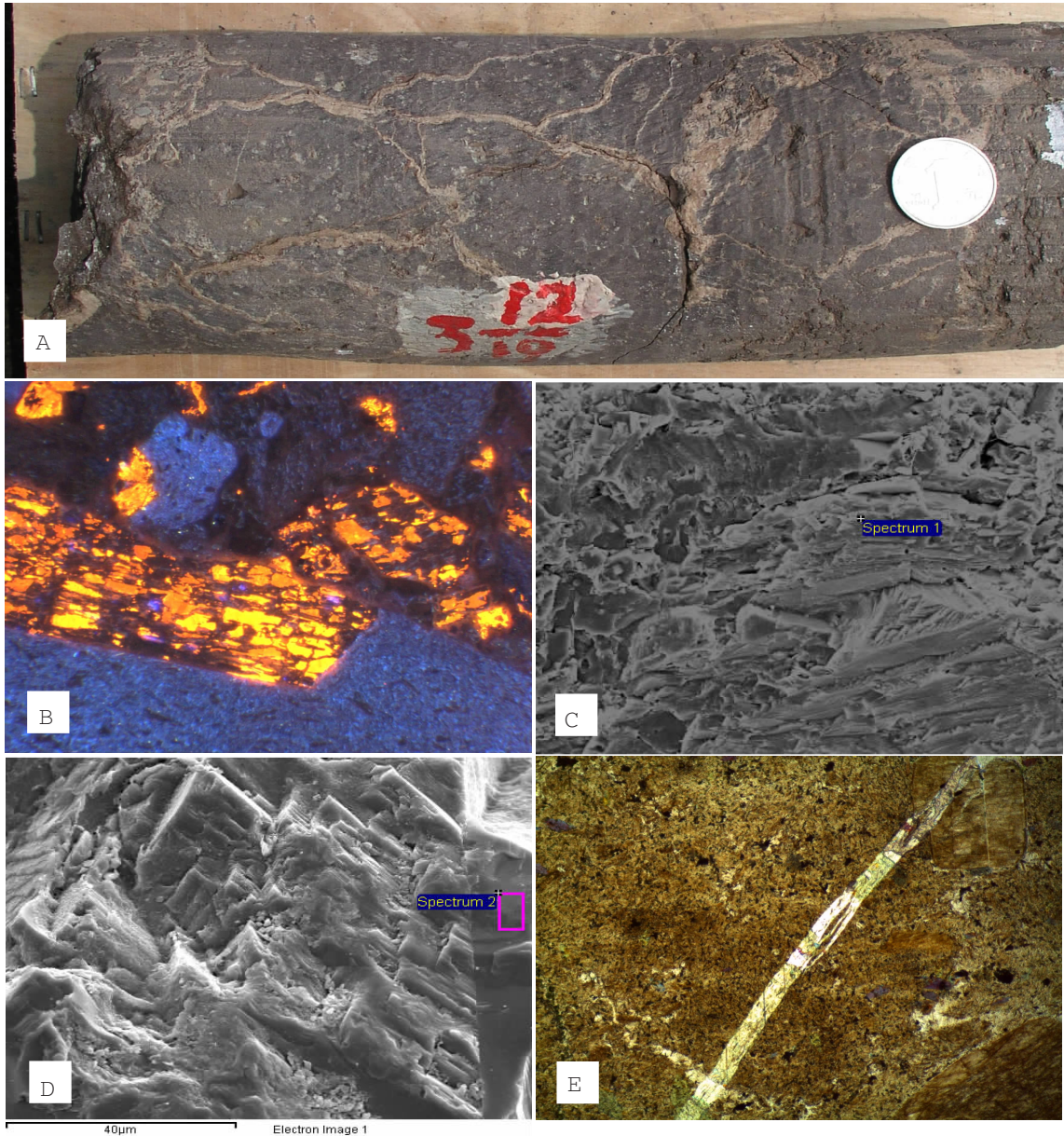
## 2 样品碳氧同位素比值测定

将手工挑拣出的碳酸盐矿物样品粉碎至 200 目以下,110℃烘干 2 h。恒温 25℃,样品与 100%磷酸在反应瓶内(真空度高于 2 Pa)反应,利用分步反应法<sup>[8]</sup>提取方解石矿物产生的 CO<sub>2</sub>,控制反应时间为 1 h(此时方解石溶解率大于 98%,白云石溶解率小于 2%,此时白云石矿物对测试结果的干扰在误差范围之内)。然后将反应瓶接到制样系统中(真空度高于 2 Pa),由浸入无水乙醇液氮混合浆(-80~-70℃)的冷阱捕获水,放入液氮中的冷阱捕集 CO<sub>2</sub>,最后将捕集 CO<sub>2</sub> 的冷阱浸入混合浆,把 CO<sub>2</sub> 转移至浸入液氮的样品管中。制备的 CO<sub>2</sub> 样品经质谱接口随载气流进入同位素质谱仪进行碳、氧同位素组成测定,测试仪器为德国 Finnigan 公司生产的 MAT253 型质谱仪。碳同位素采用 PDB 标准,氧同位素采用 SMOW 标准。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  按  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 1.03086 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30.86$  计算<sup>[12]</sup>。碳同位素分析精密度为 ±0.2‰,氧同位素分析精密度为 ±0.3‰。分析结果见表 1。样品测试在中石化无锡石油地质研究所同位素实验室完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 方解石碳同位素组成特征

长岭断陷火山岩储层内方解石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  值变化范围很宽,为 -12.7‰~0.4‰ 之间(表 1)。在碳同位素统计分布图上(图 2)存在两个分布区域,指示了碳的多源性。戴金星等<sup>[13]</sup>总结了各种含碳物质的  $\delta^{13}\text{C}$  值,含无机碳的物质  $\delta^{13}\text{C}$  值大于 -11.0‰,范围为 -9.0‰~2.7‰,含有机碳的物质  $\delta^{13}\text{C}$  值范围为 -35.0‰~-19.4‰。按照上述标准,长岭断陷火山岩储层内形成方解石矿物的碳主要



A-碳酸盐矿物充填岩体裂缝(岩心照片);B-粒状方解石占据长石溶蚀形成的次生孔隙(阴极发光);C-方解石表面溶蚀(扫描电镜);D-块状方解石紧密共生(扫描电镜);E-微裂隙内脉状连生方解石  
A-The fractures packed with carbonate mineral (cores photograph); B-Granular calcite in the porosities of corroded feldspars (cathodoluminescence photograph); C-The corrosion on the surface of calcite (SEM photograph); D-Tight symbiosis of massive calcite (SEM photograph); E-Calcite vein in a microfissure

图1 营城组火山岩储层中方解石赋存状态

Fig. 1 Calcite occurrences in volcanic reservoirs of the Yingcheng formation

来源于无机成因碳。样品 Cq41 ( $\delta^{13}\text{C} = -19.5\text{‰}$ ) 落入有机成因碳的范围内, 样品 Cq1 ( $\delta^{13}\text{C} = -18.4\text{‰}$ ) 落到有机成因碳范围附近, 反映了有机成因碳参与了方解石的形成。最高峰值范围为  $-6.0\text{‰} \sim -4.0\text{‰}$ , 与正常地幔  $\delta^{13}\text{C}$  值 ( $-5 \pm 2\text{‰}$ )<sup>[14]</sup> 相当, 表明幔源无机成因碳可能是一个主要的碳来源。

为了更好地说明储层内方解石填隙物的碳源, 本文计算了与碳酸盐平衡的  $\text{CO}_2$  碳同位素组成, 计

算公式采用  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}} = -2.988 \times 10^6 / T^2 - 7.663 \times 10^3 / T - 2.4612$ <sup>[15]</sup>, 温度根据取样井深与地温梯度 ( $3.5^\circ\text{C}/100\text{m}$ )<sup>[16]</sup> 求出。计算结果见表 1,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  值变化范围比方解石矿物  $\delta^{13}\text{C}$  值还要宽, 范围为  $-16.0\text{‰} \sim 2.2\text{‰}$ 。在碳同位素统计分布图上(图 3), 样品的碳同位素比值分布在两个分离的区域, 显示了  $\text{CO}_2$  的多源性。参考戴金星等<sup>[17]</sup> 划分  $\text{CO}_2$  成因标准: 无机成因  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值一般大于

表 1 长岭断陷火山岩储层方解石矿物的碳、氧同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotopic composition of carbonate minerals in volcanic reservoir from Changling rift ‰

序号	样品编号	$\delta^{13}C_{V-PDB}$	$\delta^{18}O_{V-PDB}$	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$	$\delta^{18}O_{水}$	$\delta^{13}C_{CO_2}$
1	Clh4	-7.3	-22.3	7.9	-10.5	-0.8
2	Clh17	-4	-21.3	8.9	-9.7	2.2
3	Clh18	-4.8	-23.3	3.9	-16.0	-0.6
4	Clh19	-4.5	-24	4.2	-15.5	-0.1
5	Clh20	-4.9	-22.8	2.4	-17.3	-0.4
6	Clh22	-12.7	-22.5	7.7	-16.8	-15.9
7	Clh24	-5.4	-24.7	8.4	-11.7	-1.5
8	Clh26	-3.8	-21.4	8.8	-10.7	0.8
9	Clh37	-4.6	-23.9	6.3	-13.2	0.1
10	Clh39	0.4	-24	6.2	-17.6	-1.8
11	Clh40	0.4	-26.3	3.8	-18.8	0.2
12	Clh41	-3.3	-22.2	8	-11.1	2.0
13	Clh42	-3.5	-21.2	9	-10.7	0.8
14	Clh43	-7	-23.2	7	-11.4	-0.5
15	Clh47	-6.6	-22.1	8.1	-11.6	-2.2
16	Clh48	-5.1	-22.5	9.7	-10.0	-0.7
17	Clh50	-0.5	-18.3	12	-17.8	-11.9
18	Cq1	-18.4	-22.5	7.7	-10.8	-12.0
19	Cq3	-10	-22.9	15.2	-13.6	-4.0
20	Cq4	-10.2	-18.9	11.3	-7.6	-4.4
21	Cq5	-3.7	-22.6	7.5	-11.9	1.1
22	Cq6	-6.7	-22.8	7.3	-12.5	-2.4
23	Cq11	-4.27	-22.2	9.9	-10.5	-1.0
24	Cq13	-5.75	-22.2	7.9	-11.8	-1.3
25	Cq16	-7.47	-23.3	16.8	-11.6	-0.9
26	Cq18	-9.87	-20.5	14.6	-14.2	-3.9
27	Cq19	-11.9	-21.3	8.9	-15.6	-15.1
28	Cq26	-4.5	-22.8	3.3	-16.5	-0.3
29	Cq29	-5	-20.9	9.2	-10.8	-1.1
30	Cq31	-3.2	-20.1	10.1	-9.4	1.5
31	Cq32	-4.82	-20.8	9.3	-10.3	-0.2
32	Cq35	-7.5	-22.3	7.8	-10.6	-1.0
33	Cq40	-4.7	-19.8	10.4	-9.3	-0.3
34	Cq41	-19.5	-23.3	16.8	-13.0	-15.2
35	Cq42	-13.5	-22.8	17.3	-12.5	-9.2
36	Cq44	-9.5	-21.8	8.4	-10.7	-4.1
37	Cq48	-2.9	-23.2	6.9	-13.5	0.3

注： $\delta^{18}O_{水}$  (‰)和  $\delta^{13}C_{CO_2}$  (‰)值为与方解石矿物平衡流体水与  $CO_2$  的氧同位素和碳同位素计算值。

-8‰, 范围为-8‰~3‰, 有机成因的小于-10‰。 $\delta^{13}C$  值在-10‰~-8‰范围内, 为无机与有机混合成因。本区 65% 的样品  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值主要集中在-6‰~2‰, 属于无机成因。约有 5% 的样品  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值范围为-10‰~-8‰, 为混合成因。约 15% 的样品  $\delta^{13}C_{CO_2}$  值小于-10‰, 属于有机成因。可见生成本区自生方解石的  $CO_2$  来源主要为幔源或者岩浆活动产生的, 属于无机成因。有机成因

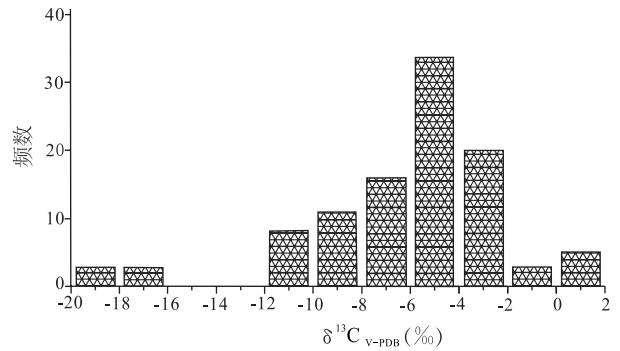


图 2 方解石碳同位素组成( $\delta^{13}C$ )统计分布图

Fig. 2 Statistic distribution chart of Carbon isotope composition( $\delta^{13}C$ ) of calcite

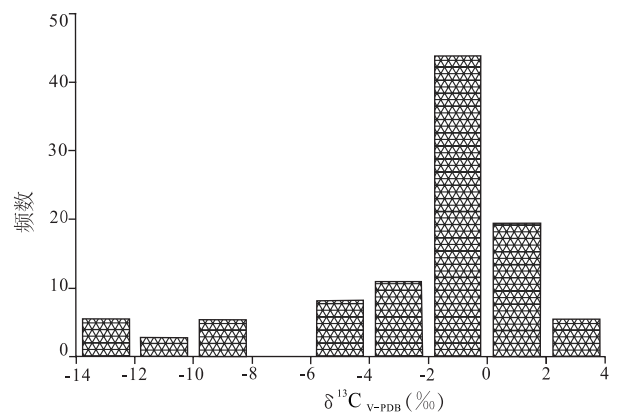


图 3  $CO_2$  碳同位素组成( $\delta^{13}C$ )统计分布图

Fig. 3 Statistic distribution chart of Carbon isotope composition( $\delta^{13}C$ ) of  $CO_2$

$CO_2$  也参与了碳酸盐矿物的形成, 当岩石圈深部地幔-岩浆源成因的  $CO_2$  向上运移时, 经过沙河子组烃源岩层系免不了混入有机质演化产生的有机成因  $CO_2$ , 形成混合气来源。

### 3.2 方解石氧同位素组成特征

方解石的  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  值偏正, 具有很宽的分布范围(3.8‰~12‰), 在氧同位素统计分布图上(图 4), 峰值在 6.0‰~12‰内, 高于正常方解石碳酸盐的范围(5‰~10‰)<sup>[18]</sup>, 表明其在形成过程中可能与热液流体发生同位素交换<sup>[19]</sup>。大约 10% 的样品具有相对低的  $\delta^{18}O$  值(2‰~4‰), 可能与碳酸盐矿物的重结晶作用有关<sup>[20]</sup>。为了考察碳酸盐矿物沉淀结晶时的水体环境, 本文计算了与碳酸盐平衡的水的氧同位素组成, 采用  $\delta^{18}O_{Cc} - \delta^{18}O_{H_2O} = -2.78 \times 10^6 / T^2 - 2.89$ <sup>[21]</sup> 计算得到水的  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  值范围为(-16‰~-9‰)(表 1)。与实际测试的现今地层水  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  值(-9.7‰~-15.9‰)<sup>[22]</sup> 基本相同。说明地层水在埋深封存之前处于开放体系, 与地表水有直接联系。本区中生代至今的地质演化历

史显示没有海水存在,岩浆期后的热液活动流体可能主要以地表水和火山活动产生的岩浆热液为主。

### 3.3 碳酸盐矿物的形成

在碳酸盐矿物碳、氧同位素组成  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$  图(图 5)中,给出了地壳流体中  $\text{CO}_2$  的三大主要来源(岩浆-地幔、有机质、海相碳酸盐岩),同时标注了从这 3 个来源产生  $\text{CO}_2$  时同位素组成的变化趋势<sup>[23,24]</sup>。样品测试数据在图 5 中的投点显示,长岭断陷火山岩储层方解石矿物的碳主要由岩浆-地幔和有机质演化作用提供的,且明显受大气降水的影响。在图 6 上,方解石碳同位素组成也指示了其成因与地表风化和有机质热演化作用有关。图 5 和图 6 皆未显示本区碳酸盐矿物填隙物与海相碳酸盐岩有关,其不可能是碳酸盐岩热解蚀变或者溶解形成,这与本区油气探井从未钻遇碳酸盐地层的事实相符。尽管这些图解未考虑到碳酸盐矿物沉淀时的各种同位素分馏过程,但碳酸盐矿物形成的总体趋势却极为清楚,为讨论碳酸盐形成过程提供可靠依据。

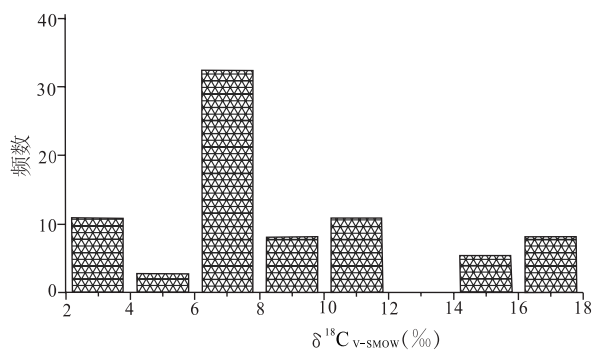


图 4 方解石氧同位素组成( $\delta^{18}\text{O}$ )统计分布图

Fig. 4 Statistic distribution chart of oxygen isotope composition( $\delta^{18}\text{O}$ )of calcite

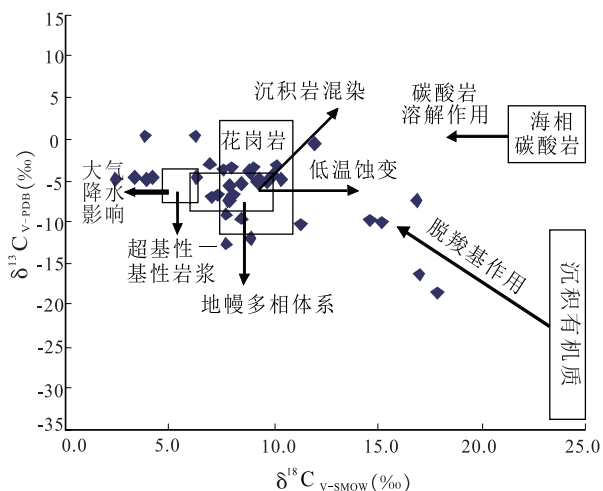


图 5 方解石  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$  图解(底图据文献<sup>[23]</sup>)

Fig. 5  $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$  diagram of calcite(modified after ref. <sup>[23]</sup>)

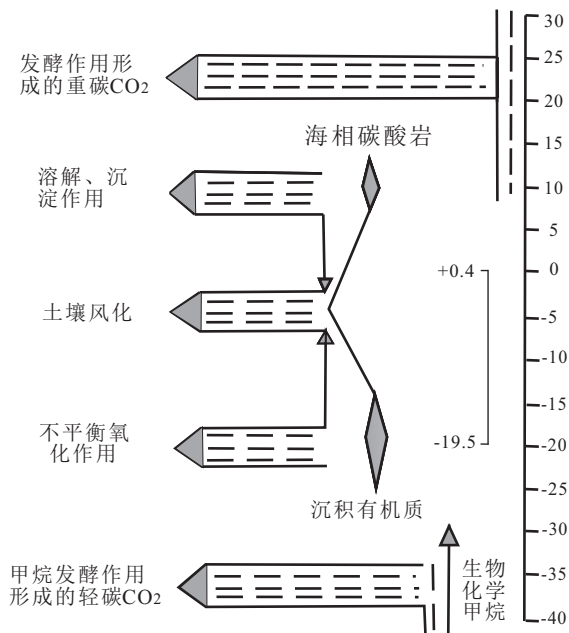


图 6 方解石  $\delta^{13}\text{C}$  分布图(底图据文献<sup>[25]</sup>)

Fig. 6 Distribution chart of Carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$ )of calcite(modified after ref. <sup>[25]</sup>)

方解石矿物的沉淀,不仅需要流体中溶有大量的  $\text{CO}_2$ ,还要含有足够量的  $\text{Ca}^{2+}$  离子。火山岩体中长石等铝硅酸盐矿物在酸性流体的作用下,会释放出大量游离的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  等离子<sup>[26]</sup>,为碳酸盐矿物的形成提供足量的金属阳离子。

综合现有的研究成果<sup>[1, 27]</sup>,火山岩储层演化大致分为 5 个阶段:原生阶段、风化阶段、浅埋阶段、构造断裂阶段和深埋阶段。与储层内碳酸盐矿物形成有关的主要是风化阶段、浅埋阶段和深埋阶段。火山岩暴露地表时,经历了风化淋滤作用,大气降水可溶解大气中的  $\text{CO}_2$ ,同时岩浆热液内也溶解有大量地幔或岩浆脱气  $\text{CO}_2$ ,并离解出  $\text{H}^+$ ,影响溶液的 pH 值,形成酸性流体<sup>[28]</sup>,溶蚀火山岩体或火山灰中的长石等铝硅酸盐矿物,致使溶液内含有大量游离的  $\text{Ca}^{2+}$  等金属阳离子,在地表环境改变时即可沉淀结晶,形成碳酸盐矿物。在断陷盆地沉陷过程中,火山岩埋藏较浅时,地表水仍可通过断裂不断下渗,此类作用可持续进行。长岭断陷为含油气盆地,当埋深至一定深度,处于深埋阶段时,沉积有机质开始向烃类转化,会产生大量的有机成因  $\text{CO}_2$  和有机酸,它们溶于水,改变了流体介质的性质(Eh, pH 值等)<sup>[29,30]</sup>,促使所接触围岩铝硅酸盐矿物蚀变,使得流体中富含  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_3^{2-}$  和金属阳离子,环境改变时沉淀结晶。同时,酸性流体也可在溶解前期形成的碳酸盐矿物,后期重新结晶沉淀,形成碳酸盐矿物充填于火山岩内裂隙及气孔等各类孔隙。

## 4 结论与意义

(1)长岭断陷火山岩储层中方解石矿物的碳、氧同位素组成分布范围大,体现了多源的特征。形成碳酸盐矿物的 CO<sub>2</sub> 主要来源于幔源-岩浆的无机成因 CO<sub>2</sub> 和有机质演化过程中产生的有机成因 CO<sub>2</sub>, 以无机成因 CO<sub>2</sub> 为主。这一结论提示本区中生代岩石圈深部岩浆活动产生了大量无机成因的 CO<sub>2</sub>, 具有形成无机成因 CO<sub>2</sub> 气藏的巨大潜力。

(2)长岭断陷火山岩储层中碳酸盐矿物形成实质是储层内水-岩反应的结果。火山岩浆活动产生的无机成因 CO<sub>2</sub> 和有机成因 CO<sub>2</sub> 及有机酸溶于流体,形成酸性流体,加速了围岩铝硅酸盐矿物的蚀变,为碳酸盐矿物的形成提供了物质基础。储层内这种酸性流体环境的存在,主导了储层内其它矿物的溶蚀(如长石、角闪石),是储层内次生溶蚀孔隙形成的重要条件。同时,水-岩反应的产物(如方解石、粘土矿物)充填孔隙,对储层物性产生破坏作用。

### 参考文献 (References):

- [1] 石磊,李书兵,黄亮,彭军. 火山岩储层研究现状与存在的问题[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31(5): 68—72.  
Shi Lei, Li shubing, Huang liang, Peng jun. Research status and problems about volcanic reservoir[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2009, 31(5): 68—72. (in Chinese)
- [2] Huang Y L, Wang P J, Chen S M. Distribution and characteristics of volcanic reservoirs in China [J]. Global Geology, 2009, 12(2): 64—79.
- [3] 赵海玲,刘振文,李剑. 火成岩油气储层的岩石学特征及研究方向[J]. 石油与天然气地质, 2004, 25(6): 609—613.  
Zhao hailing, Liu zhenwen, Li Jian. Petrologic characteristics of igneous rock reservoirs and their research orientation[J]. Oil and Gas Geology, 2004, 25(6): 609—613. (in Chinese with English abstract)
- [4] Baker J C, Bai G P, Hamilton P J. Conrinent M-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonite in the Bowen-Gunnedah-Sydney basin system. eastern Australia [J]. Journal of Sedimentary Research, 1995, A65(3): 522—530.
- [5] Worden R H. Dawsonite cement in the Triassic Lalm Formation. Shabwa basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO<sub>2</sub> storage for greenhouse gas reduction[J]. Marine and Petroleum Geology, 2006, 3: 61—77.
- [6] 高玉巧,刘立. 自生片钠铝石的碳氧同位素特征及其成因意义[J]. 高校地质学报, 2006, 12(4): 522—529.  
Gao Yuqiao, Liu Li. Carbon-Oxygen isotopic characteristics of authigenic and its genetic significance[J]. Geological Journal of China Universities, 2006, 12(4): 522—529. (in Chinese with English abstract)
- [7] 黄善炳. 金湖凹陷阜宁组砂岩中片钠铝石特征及对物性的影响[J]. 石油勘探与开发, 1996, 23(2): 32—34.  
Huang Shanbing. The character of dawsonite in sandstone reservoirs of the Funing Formation in Jinhu Seg and its influence on reservoir properties[J]. Petroleum Exploration and Development, 1996, 23(2): 32—34. (in Chinese with English abstract)
- [8] Al-Asam I S, Taylor B E, South B. Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using acid extraction[J]. Chem. Geol., 1990, 80: 119—125.
- [9] 汤好书,武广,赖勇. 辽宁大石桥菱镁矿床的碳氧同位素组成和成因[J]. 岩石学报, 2009, 25(2): 455—467.  
Tang Haoshu, Wu Guang, Lai Yong. The C-O isotope geochemistry and genesis of the Dashiqiao magnesite deposit, Liaoning Province, NE China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(2): 455—467. (in Chinese with English abstract)
- [10] 王大锐,张映红. 渤海湾油气区火成岩外变质带储集中碳酸盐胶结物成因研究及意义[J]. 石油勘探与开发, 2000, 28(2): 40—42.  
Wang Darui, Zhang Yinghong. A study on the origin of the carbonate cements within reservoirs in the external metamorphic belt of the Bohai Bay oil-gas bearing region[J]. Petroleum Exploration and Development, 2000, 28(2): 40—42. (in Chinese with English abstract)
- [11] 杨晓勇,罗贤冬,凌明星. 鄂尔多斯盆地含铀砂岩碳酸盐胶结物 C-O 同位素研究及地质意义[J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 37(8): 979—985. (in Chinese with English abstract)  
Yang Xiaoyong, Luo Xiandong, Ling Mingxing. C-O stable isotopes of carbonate from cements of U-bearing sandstones in the Ordos Basin and their geological significance[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37(8): 979—985.
- [12] Friedman I, O'Neil. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest[A]. Fleischer M. Data of Geochemistry (6th ed.): United States Geological Survey Professional Paper[Z]. 1977: 440—1212.
- [13] 戴金星,宋岩,戴春森. 中国东部无机成因气及其气藏形成条件[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 18—20.  
Dal Jinxing, Song Yan, Dai Chunsen. Inorganic origin gas and formation condition of the kind of gas reservoir[M]. Beijing: Science Press, 1995: 18—20. (in Chinese)
- [14] Hoefs J. Stable isotope geochemistry (3rd ed.) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [15] Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water[J]. J. Phys. Chem., 1968, 72: 800—808.
- [16] 郭巍,方石,刘招君,苏飞. 松辽盆地南部泉头组-嫩江组热演化史研究[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(3): 1—6.  
Guo Wei, Fang Shi, Liu Zhaojun, Su Fei. The study on thermal histories of Quantou formation-Nenjiang formation in

- the southern Songliao basin[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2009, 31(3): 1-6. (in Chinese)
- [17] 戴金星, 石昕, 卫延召. 无机成因油气论和无机成因的气田(藏)概略[J]. *石油学报*, 2001, 22(6): 5-10.  
Dai Jinxing, Shi Xin, Wei Yanzhao. Summary of the abiogenic origin theory and the abiogenic gas pools (fields)[J]. *Acta Petrol. Sinica*, 2001, 22(6): 5-10. (in Chinese with English abstract)
- [18] Deines P. Stable isotope variation in carbonatites[A]. Bell K. *Carbonatites, genesis and evolution*[M]. London: Unwin Hyman, 1989: 301-359.
- [19] Veizer. Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique[A]. Arthur M A, Anderson T F, Kaplan I R, Veizer J, Land L S. *Stable isotopes in sedimentary geology: Society of economic paleontologists and mineralogists*[C]. Short Coum10, 1983, 1-100.
- [20] Schidlowski M, Eichmann R, Junge C E. Precambrian sedimentary carbonates: Carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget[J]. *Precambrian Res.*, 1975, 2: 1-69.
- [21] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates[J]. *Journal of Chemical Physes*, 1969, 51: 5547-5548.
- [22] 赵克斌, 陆建林, 朱建辉. 长岭断陷火山岩气藏主控因素及区带优选[R]. 中石化东北油气分公司内部报告, 2011.  
Zhao Kebin, Lu Jianlin, Zhu Jianhui. Main controlling factors and favorable zone selected of volcanic gas reservoir in Changling rift[R]. Internal report from Northeast oil and gas branch company, SINOPEC, 2011.
- [23] 刘家军, 何明勤, 李志明, 刘玉平, 李朝阳. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. *矿床地质*, 2004, 23(1): 1-10.  
Liu Jiajun, He Mingqin, Li Zhiming, Liu Yuping, Li Chaoyang. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping Basin of Yunnan Province and its significance[J]. *Mineral Deposit*, 2004, 23(1): 1-10. (in Chinese with English abstract)
- [24] 毛景文, 赫英, 丁梯平. 胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧同位素证据[J]. *矿床地质*, 2002, 21(2): 121-127.  
Mao Jingwen, He Ying, Ding Tiping. Mantle fluids involved in metallogenesis of Jiaodong (east Shandong) Gold District: Evidence of C, O and H isotope[J]. *Mineral Deposit*, 2002, 21(2): 121-127. (in Chinese with English abstract)
- [25] 李斌. 靖安油田长6油藏储层评价及扩边潜力的地质研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2003: 35-38.  
Li Bin. Reservoir quality evaluation of Chang 6 oil accumulation and geology research on enlarging boundary in Jingan oil field[D]. Chengdu: Chengdu university of technology, 2003: 35-38. (in Chinese with English abstract)
- [26] 赵海玲, 王成, 刘振文, 孙文亮, 卿忠, 陈令, 朱峰. 火山岩储层斜长石选择性溶蚀的岩石学特征和热力学条件[J]. *地质通报*, 2009, 28(4): 412-419.  
Zhao Hailing, Wang Cheng, Liu Zhenwen, Sun Wenliang, Qing Zhong, Chen Ling, Zhu Feng. Characteristics of petrology and thermodynamics of selective dissolution of plagioclase in volcanic reservoir rocks[J]. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(4): 412-419. (in Chinese with English abstract)
- [27] 刘为付, 朱筱敏. 松辽盆地徐家围子断陷营城组火山岩储集空间演化[J]. *石油实验地质*, 2005, 27(1): 44-49.  
Liu Weifu, Zhu Xiaomin. Reservoir space evolution of volcanic rocks in Yingcheng formation of the Xujiaweizi fault depression, Songliao Basion[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2005, 27(1): 44-49. (in Chinese with English abstract)
- [28] 刘国勇, 张刘平, 金之钧. 深部流体活动对油气运移影响初探[J]. *石油实验地质*, 2005, 27(3): 269-275.  
Liu Guoyong, Zhang Liuping, Jin Zhijun. Primary study on the effects of deep source fluid's movement on hydrocarbon migration[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2005, 27(3): 269-275. (in Chinese with English abstract)
- [29] Johns W D, Shimoyama A. Clay minerals and petroleum forming reaction duling burial and diagenesis[J]. *AAPG Bull.*, 1972, 56(11): 2160-2167.
- [30] Helgeson H C, Knox A M, Owens C E. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 3295-3339.