

还原性流体-泥岩盖层相互作用的岩石学和地球化学记录 ——以松辽盆地南部王府凹陷青山口组泥岩为例

明晓冉¹, 刘立¹, 宋土顺², 刘娜¹, 杨会东³, 于雷¹, 白杭改¹

(1. 吉林大学 地球科学学院, 吉林 长春 130061; 2. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063009;

3. 中国石油 吉林油田分公司 勘探开发研究院, 吉林 松原 138000)

摘要:天然气田(藏)中渗漏的还原性流体将导致泥岩盖层的成分(尤其是常量和微量元素)变化。这种变化记录了还原性流体-岩石相互作用事件,并具有指示油气藏位置的意义。利用天然类比方法,并以松辽盆地南部王府凹陷青山口组泥岩为对象,对天然气田(藏)中还原性流体引起的泥岩成分变化和流体在盖层中的运移方式进行了研究。结果表明:研究区渗流流体的主要还原性成分为 CH_4 ,其次为 H_2S ;在流体-岩石相互作用过程中,泥岩中红色的 Fe^{3+} 被还原为无色的 Fe^{2+} ,从而导致了漂白现象的出现。 Fe^{2+} 以胶体的形式随流体运移至别处或以铁结核的形式重新沉淀;漂白过程中U含量的升高、Ga和Sc含量的降低,与U、Mo、V和Ni含量在纵向上的规律性变化均和流体的还原性有关;在泥岩盖层中,还原性流体主要在浮力的驱动下发生纵向运移,且地层抬升可导致其水位降低;天然气田(藏)泥岩盖层中微量元素的规律性变化具有指示还原性流体流动路径和方向的意义。

关键词:泥岩盖层;还原性流体;漂白泥岩;铁结核;天然类比;天然气田(藏);松辽盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Petrologic and geochemical records of interaction between reducing fluids and mudstone caprocks: A case from the mudstone in the Qingshankou Formation of Wangfu Depression in southern Songliao Basin

Ming Xiaoran¹, Liu Li¹, Song Tushun², Liu Na¹, Yang Huidong³, Yu Lei¹, Bai Hanggai¹

(1. College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun, Jilin 130061, China;

2. North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063009, China;

3. Research Institute of Exploration and Development, Jilin Oilfield Company, PetroChina, Songyuan, Jilin 138000, China)

Abstract: Reducing fluids percolated from natural gas reservoirs or fields may cause composition variation (especially the macro and trace elements) of mudstone caprocks. The variation records the interaction between the reducing fluids and mudstone caprocks and may be used as an indicator of the locations of oil and gas reservoirs. By resorting to natural analogy, we studied the mudstone samples from the the Qingshankou Formation of Wangfu Depression in southern Songliao Basin to analyze the variation of mudstone composition caused by reducing fluids and the migration of the fluids in cap rocks of gas fields (reservoirs). The results show that the reducing components in the fluids are mainly methane, followed by hydrogen sulfide. During the fluid-rock interaction process, the red Fe^{3+} in the mudstone was reduced to colorless Fe^{2+} , causing a phenomenon called bleach. The Fe^{2+} then migrated in the form of colloids with the fluids and reprecipitated as iron concretions elsewhere. During the bleach process, the increasing U content, and decreasing Ga and Sc contents, as well as the vertical changes of the U, Mo, V and Ni contents, are suggested to be connected with the reductivity of the fluids. In mudstone caprocks, the reducing fluids were driven by buoyancy to migrate vertically and the uplifting of strata might cause dropping of fluid surface. The regular variation of trace elements in the mudstone caprocks may be used as indicators to the flow pathways and directions of the reductive fluids.

Key words: mudstone caprock, reducing fluid, bleached mudstone, iron concretion, natural analogy, natural gas field (reservoir), Songliao Basin

收稿日期:2017-03-31;修订日期:2017-08-12。

第一作者简介:明晓冉(1988—),男,博士研究生,沉积岩石学。E-mail:mingy1@163.com。

通讯作者简介:刘立(1955—),男,教授、博士生导师,储层、层序地层和沉积学。E-mail:liuli0892@vip.sina.com。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41172091,41572082,41372133);河北省矿业开发与安全技术重点实验室开放基金项目(2016kykf02)。

在世界范围内,出现在(古)天然气田或(古)油田附近的岩石漂白现象是直观的且与还原性流体有关的成岩作用标志^[1-11]。目前,最受关注的漂白岩石发育区位于美国犹他州科罗拉多高原,该地区因其侏罗系砂岩中壮观的区域性颜色变化特征和广泛分布的铁结核成为了烃类流体运移方向和还原性流体-岩石相互作用研究的理想天然类比场所^[2,12-14]。另外,在阿根廷 Neuquén 盆地 Barda González 油田上部的上白垩统砂岩^[9-11]和中国鄂尔多斯盆地东胜地区煤系地层上覆的下侏罗统砂岩^[5,8]中也存在与还原性流体有关的漂白现象。

除颜色变化外,还原性流体还可对岩石的地球化学和矿物成分造成影响^[6-7,10,15-17]。前人的研究表明,油气田上部遭受烃类流体改造的砂岩层中存在由微量元素(如 Ni 和 V)含量的规律性变化而形成的地球化学晕^[6,18]。另外,在美国犹他州 Paradox 盆地中,含油储层上部的侏罗系漂白砂岩与未受影响的砂岩相比具有较低的赤铁矿和长石含量,而其粘土和方解石含量较高且含黄铁矿^[7]。追踪漂白岩石踪迹和识别微量元素地球化学晕被认为是一种可行的油气资源勘探手段^[2,6-7,19-20]。

目前,绝大多数见诸报道的岩石漂白现象发现于储层砂岩,仅笔者对松辽盆地南部王府凹陷内含方解石充填物裂隙的漂白泥质围岩进行了岩相学和地球化学研究^[21]。在前期工作的基础上,我们在本文中将以该凹陷内一处含大范围漂白泥岩层的剖面为对象,利用天然类比的方法开展以下研究:(1)确定与天然气田(藏)泥岩盖层漂白作用有关的流体还原性成分;(2)讨论漂白作用导致的泥岩成分变化;(3)明确研究区中自天然气田(藏)渗漏的还原性流体在泥岩盖层中的运移方式。

1 地质背景

松辽盆地是中国东部发育于海西期褶皱基底之上的大型含油气盆地^[22-23],总面积约为 $26 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[24]。构造演化期间,盆地经历了隆起、裂谷、拗陷、抬升4个阶段,并形成了下断上拗的双层沉积结构^[25]。晚侏罗世至早白垩世早、中期盆地处于裂谷断陷阶段,早白垩世晚期至晚白垩世盆地处于拗陷阶段^[26]。由古生代变质岩和花岗质岩石组成的基底之上覆盖了侏罗系到第四系的地层^[27]。

本文研究区位于松辽盆地南部东南隆起区北侧的二级构造单元王府凹陷内(图1a)。王府凹陷是松辽盆地具有生油气潜力的凹陷之一^[28]。目前已在该凹陷南部发现了小城子气田。另外,研究区附近的王府1井等井位均已获得了以甲烷为主的工业气流(图1a)^[29]。早白垩系沙河子组泥岩和煤系地层是王府凹陷的主要气源岩,而营城组气源岩质量较差^[29-31]。目前已在小城子气田发现了泉头组一段碎屑岩、沙河子组和火石岭组火山岩3套含气储层,且火石岭组气藏储量规模最大^[32]。青山口组湖相泥岩区域分布稳定、封闭能力强,是王府凹陷主要的区域盖层^[28],但其有机质成熟度低,生油和排烃量较小,因此,研究区中浅部层位(泉一段之上)存在大规模油气藏的可能性不大^[33]。

2 取样和研究方法

本次研究所用样品均来自王府凹陷南部出露的白垩系青山口组(图1b)。剖面中地层呈水平展布,其主

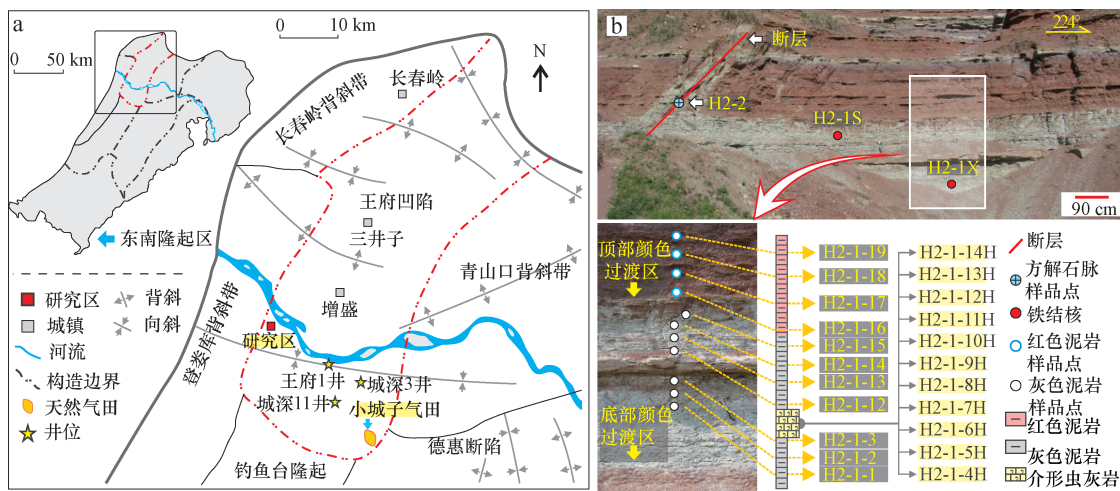


图1 松辽盆地南部王府凹陷地质略图(a)和取样位置(b)

Fig. 1 Geologic sketch map of the Wangfu Depression (a) and sampling locations (b) in southern Songliao Basin

要岩性为红色和灰色泥岩,并且在灰色泥岩层中夹有一层较薄的(约20 cm)介形虫灰岩。另外,在灰色泥岩中分布着大量的铁结核。含方解石脉断层出露于剖面左侧。我们共取得24件样品,其中,红色泥岩样品4件,灰色泥岩样品7件,介形虫灰岩样品10件,方解石脉样品1件和铁结核样品2件。取样位置如图1b所示。在进行泥岩、介形虫灰岩和方解石脉样品的测试分析之前,首先利用台锯和牙科钻头去除了其风化面,随后,用蒸馏水对处理后的样品进行了反复冲洗。对于铁结核样品,首先对其进行了适当粉碎,随后在OLYMPUS显微镜下剔除了杂质。最后,我们利用玛瑙钵和玛瑙棒对上述处理后的样品进行了研磨处理,直至粉末粒径达到200目(74 μm)为止。

在研究中,对泥岩样品进行了X-射线衍射(XRD)、X-荧光光谱(XRF)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析,并对其方解石胶结物进行了稳定碳(^{13}C)、氧(^{18}O)同位素分析;对介形虫灰岩样品进行了XRF分析;对方解石脉样品进行了稳定碳(^{13}C)、氧(^{18}O)同位素分析;对铁结核样品进行了XRD分析。

XRD、ICP-MS和稳定碳(^{13}C)、氧(^{18}O)同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。其中XRD分析所用仪器为荷兰Panalytical公司生产的X'Pert PRO MPD型X-射线衍射系统,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,该仪器的加速电压和电流分别为40 kV和40 mA。ICP-MS分析所用仪器为美国Thermo Fisher Scientific公司生产的ELEMENT XR型电感耦合等离子体质谱仪,测试环境温度为 20°C ,湿度为30%。稳定碳(^{13}C)、氧(^{18}O)同位素分析所用仪器为德国Finnigan公司生产的MAT253型同位素质谱仪,具体分析过程参见McCrea的报道^[34]。C同位素值以美国南卡罗莱纳州白垩系Peedee组拟箭石(PDB)为标准,O同位素值以标准平均海洋水(SMOW)为标准。XRF分析在吉林大学测试科学实验中心完成,所用仪器为日本Rigaku公司生产的ZSX Primus II型X-荧光光谱仪,其加速电压和电流分别为60 kV和150 mA。

3 结果

3.1 野外特征

研究区剖面中的灰色泥岩整体呈水平层状展布,并且其顶部和底部与红色泥岩层间存在明显的颜色过渡区(图1b)。在顶部颜色过渡区中,呈竖直指状(图2a)、树枝状(图2b)或网状(图2c,d)的灰色泥岩穿切于红色泥岩之中,并且两者的颜色也具有渐变特

征。底部颜色过渡区呈水平状,且在灰色泥岩一侧未出现上述现象(图1b)。顶部颜色过渡区中被灰色泥岩分割而呈斑块状的红色泥岩和剖面下部红色泥岩的颜色与剖面上部红色泥岩相比明显较浅。在剖面上部的红色泥岩层中亦可见少量的灰色泥岩,这些灰色泥岩大部分分布在裂隙顶部终止端附近(图2b)。介形虫灰岩层发育在剖面中下部,并将灰色泥岩层分为上下两部分(图1b)。另外,在剖面左侧的断层围岩处也可见厚度均匀的灰色泥岩(图1b)。

铁结核主要发育在灰色泥岩中(图2c,e,f,h,i),少量分布在介形虫灰岩层内(图2j,k)。另外,在介形虫灰岩层底部可见呈透镜状的铁结核(图2g)。泥岩中的铁结核大多数为不规则的球状(图2h,i),少数为火苗状或倒置的水滴状(图2e,f)。球状铁结核的直径一般为14.3~31.4 mm,少数可达65.7 mm。在部分球状铁结核的下部可见呈环带状的铁染现象(图2h)。灰色泥岩层中的铁结核大致呈水平带状分布(图2c,e,f)。介形虫灰岩中的铁结核一般较小(图2j),直径在0.42~1.05 mm,少数可达2.1 mm,分布无明显规律。

3.2 岩石学特征

XRD分析结果(表1)显示,泥岩样品中的非粘土矿物主要为石英(8.3%~25.2%,平均为13.9%)、方沸石(10.8%~16.4%,平均为13.4%)、斜长石(7.1%~13.6%,平均为10%)和白云石(4.5%~22.1%,平均为9.6%),其次为方解石(2%~17.2%,平均为5.4%)和钾长石(4.1%~5.6%,平均为4.9%);粘土矿物主要为伊/蒙混层(12.6%~34.2%,平均为26.7%)和伊利石(7%~19.1%,平均为14%),蒙皂石(0.8%~2.5%,平均为1.6%)少量。个别样品中含有极少量的高岭石和绿泥石。

灰色和红色泥岩间的各矿物含量无显著的统计学差异(t 检验法),但部分矿物含量在纵向上的变化具有一定的规律性(图3a)。石英、钾长石、斜长石和方解石的含量自上而下表现为先升高后降低的趋势。以介形虫灰岩层为界,这些矿物在上部灰色泥岩中的含量明显高于红色泥岩,而在下部灰色泥岩中的含量则显著降低;白云石含量自上而下具有先降低后升高的趋势,其在上部灰色泥岩中的含量明显低于红色泥岩,而在下部灰色泥岩中的含量则逐渐升高;蒙皂石、伊/蒙混层和伊利石的含量自上而下表现为逐渐降低的趋势,其中伊/蒙混层在下部灰色泥岩中的含量较高。

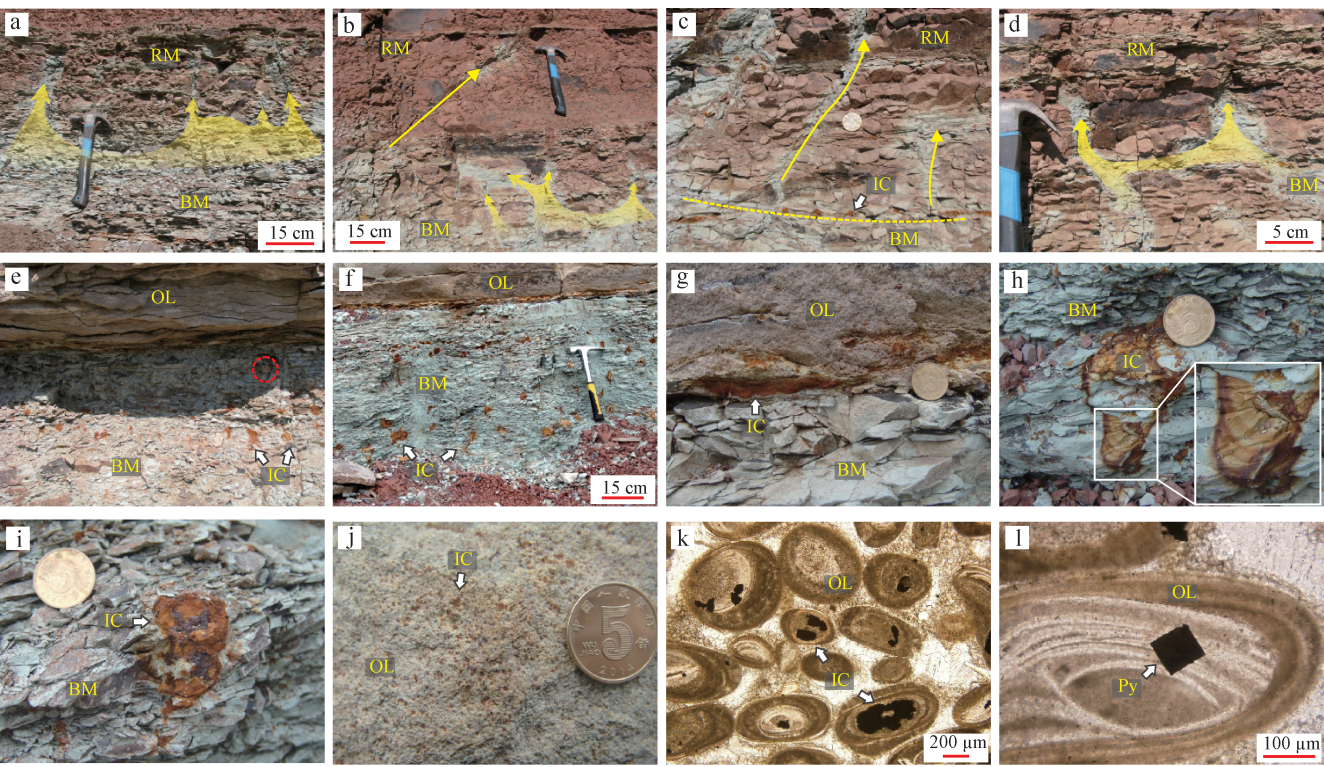


图 2 松辽盆地南部王府凹陷灰色泥岩、介形虫灰岩和铁结核特征

Fig. 2 Characteristics of gray mudstone, ostracod limestone and iron concretions in Wangfu Depression, southern Songliao Basin
a—d. 顶部颜色过渡区中灰色泥岩的分布特征; e—g. 介形虫灰岩层下部呈带状(e, f)或透镜状(g)的铁结核; h. 介形虫灰岩层下部灰色泥岩中具环带状铁染现象的铁结核; i. 介形虫灰岩层上部灰色泥岩中的球状铁结核; j, k. 介形虫灰岩中的铁结核; l. 介形虫灰岩中的黄铁矿
RM. 红色泥岩; BM. 灰色泥岩; IC. 铁结核; OL. 介形虫灰岩; Py. 黄铁矿
(黄色箭头为可能的流体运移方向)

表 1 松辽盆地南部王府凹陷灰色和红色泥岩 X-射线衍射分析数据(%)

Table 1 X-ray diffraction analysis data of gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin(%)												
样品号	岩性	Q	Kfs	Pl	Cal	Dol	Anl	Sme	Ill	I/S	Kln	Chl
H2-1-19	红色泥岩	11.6	4.9	8.6	5.2	10.8	10.8	1.9	17.3	27.9	0	1
H2-1-18	红色泥岩	12.1	4.1	9	4.2	8.8	11.9	2.5	15.5	31.4	0.5	0
H2-1-17	红色泥岩	8.7	5.6	7.1	3.3	11.2	13	1.5	14.8	34.2	0	0.5
H2-1-16	红色泥岩	15.2	5	10.6	2.9	7.3	13	1.8	16.6	26.7	0	0.9
H2-1-15	灰色泥岩	16.5	5.1	11.5	3.1	7.1	13	1.7	11.4	30.2	0.4	0
H2-1-14	灰色泥岩	19.1	5.4	13.1	3.9	4.9	14.7	1.2	9.3	28	0	0.4
H2-1-13	灰色泥岩	25.2	5.2	13.6	17.2	4.5	13.6	0.8	7	12.6	0	0.2
H2-1-12	灰色泥岩	17.7	5.3	11.8	11.4	6.2	14.4	1.3	13.9	17.6	0.3	0
H2-1-3	灰色泥岩	9.6	4.4	8.9	3	9.2	11.9	2.1	19.1	30.7	0	1.1
H2-1-2	灰色泥岩	8.3	4.5	7.6	2.8	13.6	16.4	1.4	15.9	29	0	0.5
H2-1-1	灰色泥岩	8.9	4.3	7.9	2	22.1	14.5	1.6	12.9	25	0	0.8

注: Q. 石英; Kfs. 钾长石; Pl. 斜长石; Cal. 方解石; Dol. 白云石; Anl. 方沸石; Sme. 蒙皂石; Ill. 伊利石; I/S. 伊/蒙混层; Kln. 高岭石; Chl. 绿泥石。
测试单位为核工业北京地质研究院分析测试研究中心。

单个铁结核的样品量一般较少,这可能会对 XRD 的分析结果造成影响。因此,为了避免误差,本文仅对铁结核的矿物成分进行定性分析。结果显示,铁结核中的含铁矿物为针铁矿和黄铁矿(图 4),非含铁矿物为

石英和斜长石(图 4a)。另外,部分铁结核中仅含针铁矿(图 4b)。在介形虫灰岩层中,绝大多数铁结核发育在介形虫化石内部(图 2k),且可见菱形的黄铁矿晶体(图 2l)。

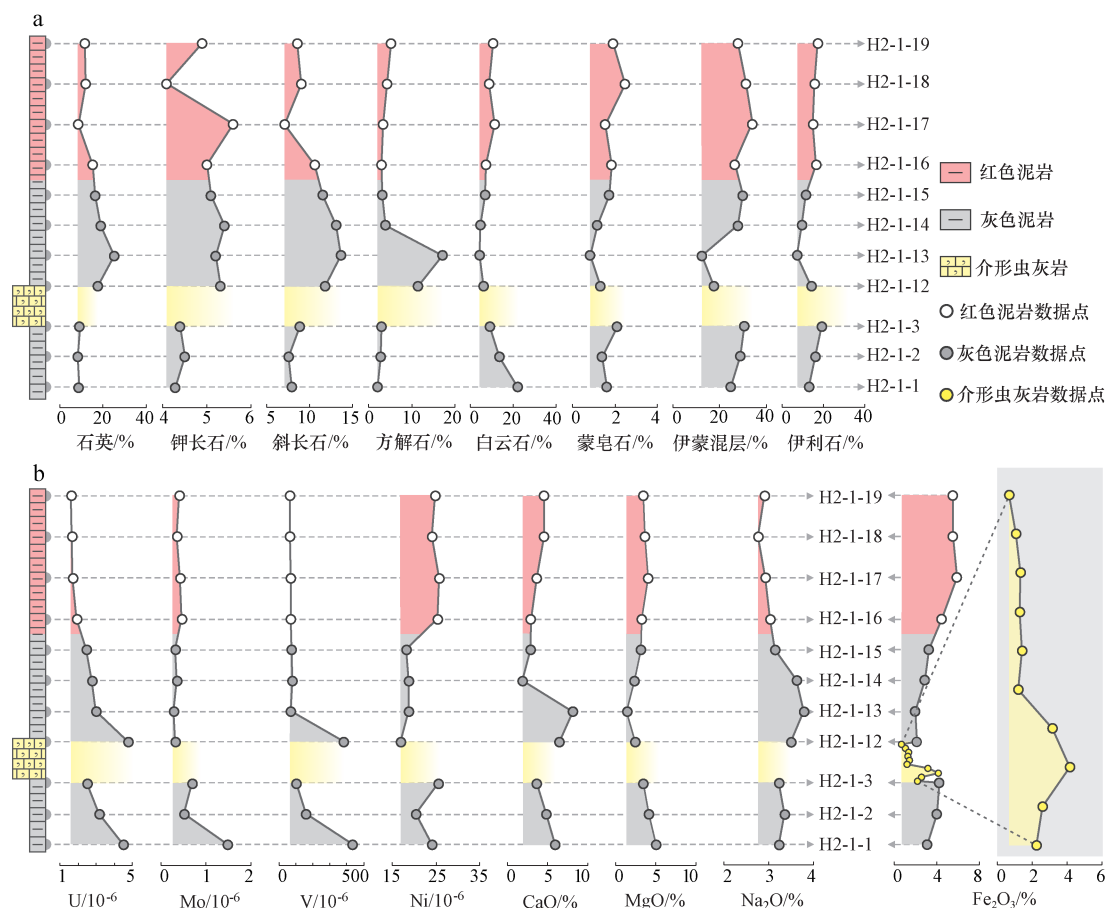


图3 松辽盆地南部王府凹陷泥岩和介形虫灰岩中矿物(a)和地球化学成分(b)含量纵向变化

Fig. 3 Vertical variation of mineral content (a) and geochemical composition (b) in mudstone and ostracod limestone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

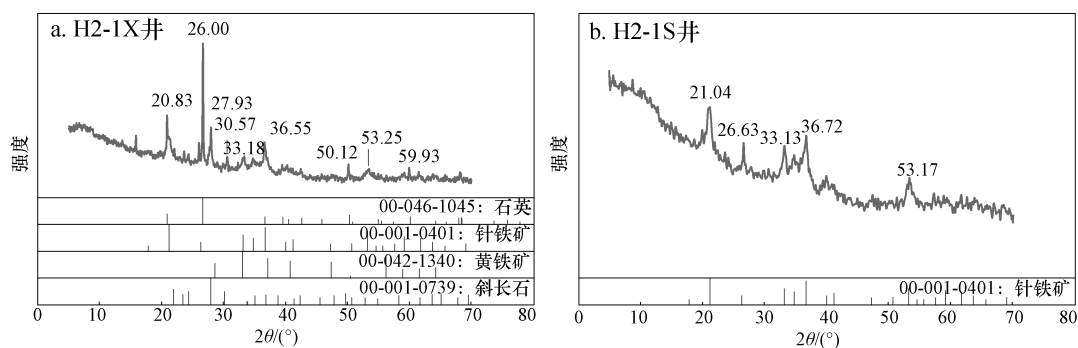


图4 松辽盆地南部王府凹陷铁结核X-射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectrums of iron concretions in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

3.3 地球化学特征

3.3.1 常量元素

对灰色和红色泥岩中常量元素进行的t检验分析结果(表2)表明,仅 Fe_2O_3 和 Na_2O 含量具有显著的统计学组间差异($P < 0.05$)。具体表现为,灰色泥岩中 Fe_2O_3 含量显著低于红色泥岩,而其 Na_2O 含量较高

(图5)。这两种氧化物的含量在纵向上的变化规律也基本符合上述统计学分析结果(图3a),即, Fe_2O_3 含量自上而下具有逐渐降低趋势,而 Na_2O 含量则先升高后略微降低。另外, CaO 和 MgO 含量在纵向上的变化也具有规律性。两者的含量均在介形虫灰岩层上部附近出现突变,并且分别与方解石和伊蒙混层含量的变化趋势相似(图3a)。介形虫灰岩层中 Fe_2O_3 含量自下而上逐渐升高(图3b)。

表 2 松辽盆地南部王府凹陷灰色和红色泥岩常量和微量元素统计学参数

Table 2 Statistical parameters for macro and trace elements in gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

特征值	Fe ₂ O ₃ /%	Na ₂ O/%	U/10 ⁻⁶	Ni/10 ⁻⁶	Tl/10 ⁻⁶	Ga/10 ⁻⁶	Sc/10 ⁻⁶	Cd/10 ⁻⁶
中值(RM)	5.51	2.92	1.65	25	0.88	22.8	15.2	0.13
平均值(RM)	5.33	2.91	1.69	25	0.91	23.1	15.4	0.13
标准差(RM)	0.63	0.11	0.14	0.7	0.13	0.7	0.7	0.01
中值(GM)	3.12	3.36	2.96	18.7	1.34	20.9	12.4	0.17
平均值(GM)	3.06	3.41	3.3	20.3	1.3	20.6	12.1	0.18
标准差(GM)	0.85	0.23	0.95	3.2	0.18	1.7	2	0.04
t 检验, P(T≤t) 双尾	0.000 97	0.001	0.004 5	0.008	0.003 5	0.007 7	0.004 8	0.012

注:RM. 红色泥岩;GM. 灰色泥岩。

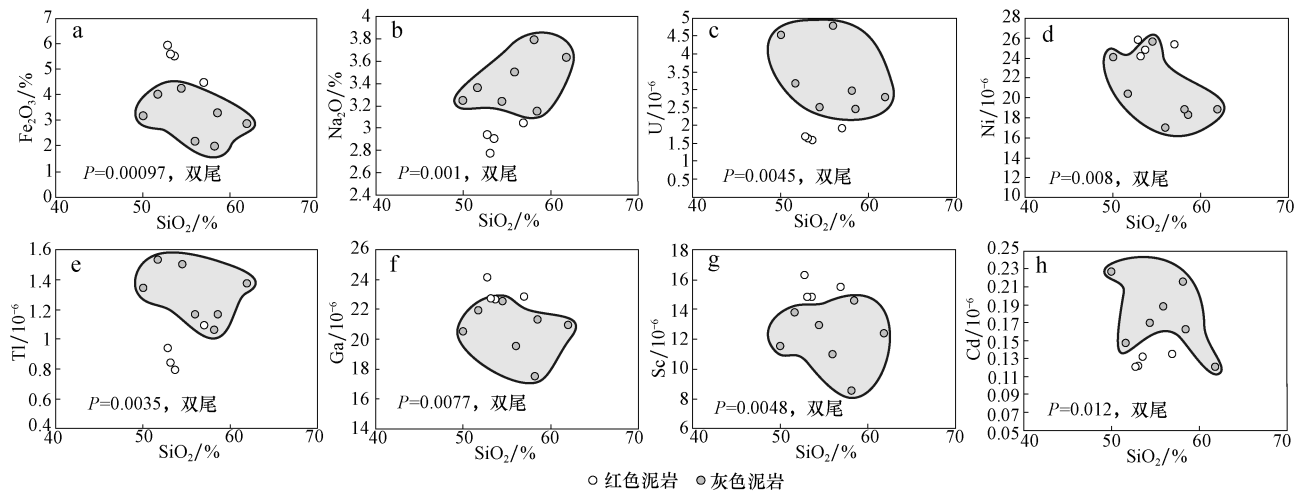


图 5 松辽盆地南部王府凹陷灰色和红色泥岩地球化学成分 Harker 图解

Fig. 5 Harker diagrams showing geochemical composition in gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

根据数据点在 Roser 和 Korsch^[35] 提出的物源区岩石类型判别图解上的投图结果(图 6)可知,灰色和红色泥岩样品物源区的岩石类型基本一致,主要为成熟大陆石英质物源区。仅介形虫灰岩层上部附近的 H2-1-13 样品数据点位于酸性火山岩物源区范围内。

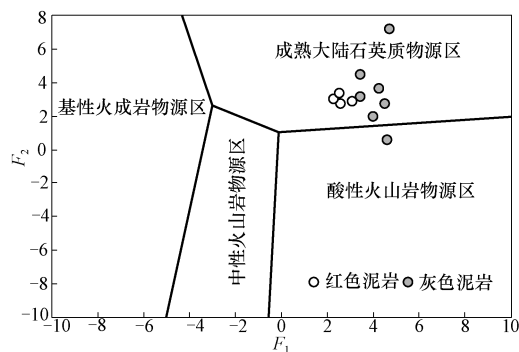


图 6 松辽盆地南部王府凹陷灰色和红色泥岩物源区岩石类型判别图解

Fig. 6 Discriminant diagrams showing the rock types in provenance of gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

3.3.2 稀土和微量元素

在稀土元素配分模式图(图 7)中,灰色和红色泥岩经球粒陨石标准化^[36]后的配分曲线彼此平行,其轻稀土元素部分较陡而重稀土元素部分较平缓。泥岩样品的稀土总量(ΣREE)为 $166.49 \times 10^{-6} \sim 270.05 \times 10^{-6}$, 平均为 189.89×10^{-6} ; 轻、重稀土元素比值(LREE/HREE)为 8.43 ~ 10.73, 平均为 9.33, 表明轻稀土元素富集而重稀土元素亏损(表 3)。

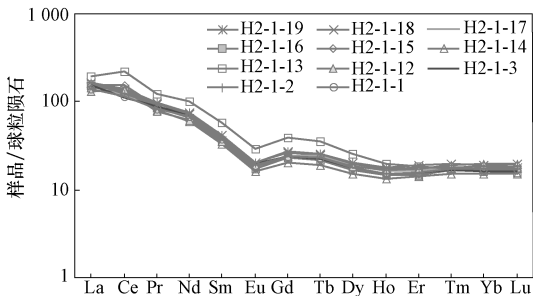


图 7 松辽盆地南部王府凹陷泥岩稀土元素配分模式

Fig. 7 REE patterns for mudstone in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

表 3 松辽盆地南部王府凹陷灰色和红色泥岩稀土元素特征值

Table 3 Characteristic values of REE in gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

样品号	岩性	ΣREE/ 10 ⁻⁶	LREE/ 10 ⁻⁶	HREE/ 10 ⁻⁶	LREE/ HREE
H2-1-19	红色泥岩	196.28	176.80	19.48	9.08
H2-1-18	红色泥岩	192.21	172.32	19.89	8.66
H2-1-17	红色泥岩	174.26	156.27	17.99	8.68
H2-1-16	红色泥岩	182.47	165.81	16.66	9.95
H2-1-15	灰色泥岩	197.09	180.09	17.00	10.59
H2-1-14	灰色泥岩	176.00	160.85	15.15	10.61
H2-1-13	灰色泥岩	275.05	251.59	23.46	10.73
H2-1-12	灰色泥岩	174.29	155.88	18.41	8.47
H2-1-3	灰色泥岩	171.02	153.72	17.30	8.89
H2-1-2	灰色泥岩	183.68	164.21	19.47	8.43
H2-1-1	灰色泥岩	166.49	148.93	17.56	8.48

注: ΣREE. 稀土元素含量; LREE. 轻稀土元素含量; HREE. 重稀土元素含量; LREE/HREE. 轻稀土元素和重稀土元素含量比值; $\delta\text{Eu} = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$; $\delta\text{Ce} = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$; N 代表元素经球粒陨石标准化, 标准化数值来自 Sun 和 McDonough[36]。测试单位为核工业北京地质研究院分析测试研究中心。

$$F_1 = 30.638\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 12.541\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 7.329\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 12.031\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 35.402\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 6.382 \quad (1)$$

$$F_2 = 56.5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 10.879\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 30.875\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 5.404\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 11.112\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 - 3.89 \quad (2)$$

灰色和红色泥岩间的 U, Ni, Tl, Ga, Sc 和 Cd 含量具有显著的统计学差异(表 2)。具体表现为, 灰色泥岩中的 U, Tl 和 Cd 含量较高, 而 Ni, Ga 和 Sc 含量较低(图 5)。在剖面中, U 含量自上而下逐渐升高, 并且其在灰岩层顶面和底面附近存在突变趋势(图 3b)。Ni 在上部灰色泥岩中的含量明显低于红色泥岩, 而在下部灰色泥岩中的含量明显升高(图 3b)。另外, Mo 和 V 含量在纵向上的变化也具有规律性(图 3b)。其中, Mo 含量的变化趋势与 Ni 相似, 而 V 则主要分布于灰色泥岩且其含量亦在灰岩层顶面和底面附近存在突变趋势。

3.3.3 稳定碳、氧同位素

分析结果(表 4; 图 8)显示, 断层充填方解石脉样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -7.2‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 14.5‰ 。泥岩样品中方解石胶结物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0.3\text{‰} \sim 2.6\text{‰}$, 平均为 1.5‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $19.9\text{‰} \sim 24.7\text{‰}$, 平均为 23.2‰ 。

4 讨论

4.1 流体中的还原性成分

研究区灰色泥岩的原生色为红色, 即其为红色泥

表 4 松辽盆地南部王府凹陷方解石脉与灰色和红色泥岩中方解石胶结物的碳氧同位素数据

Table 4 Carbon and oxygen isotopic data of calcite vein and calcite cement in gray and red mudstone samples in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

样品号	岩性	$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{PDB})/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})/\text{‰}$
H2-2	脉	-7.2	-15.9	14.5
H2-1-19	胶结物	0.7	-7.9	22.7
H2-1-18	胶结物	0.9	-7.5	23.2
H2-1-17	胶结物	0.8	-7.1	23.6
H2-1-16	胶结物	2.6	-6.2	24.5
H2-1-15	胶结物	2.3	-6.1	24.7
H2-1-14	胶结物	1.9	-8.1	22.5
H2-1-13	胶结物	1.7	-10.7	19.9
H2-1-12	胶结物	1.6	-8.0	22.7
H2-1-3	胶结物	2.1	-7.4	23.3
H2-1-2	胶结物	1.7	-6.4	24.3
H2-1-1	胶结物	0.3	-6.8	23.9

注: 测试单位为核工业北京地质研究院分析测试研究中心。

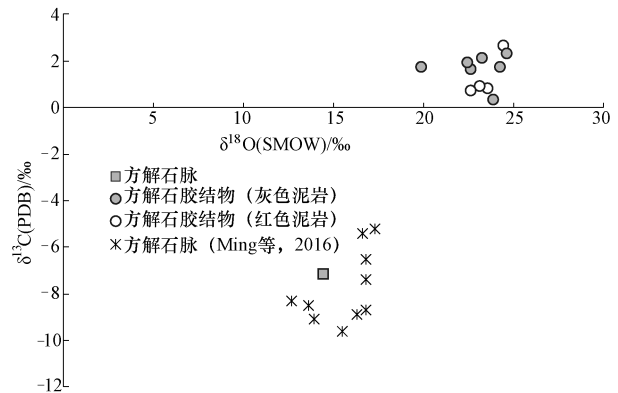


图 8 松辽盆地南部王府凹陷方解石脉与灰色和红色泥岩中方解石胶结物的碳、氧同位素特征

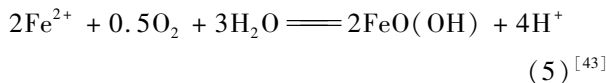
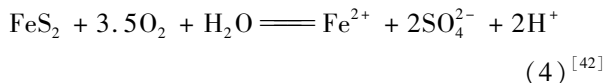
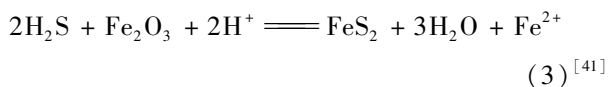
Fig. 8 Carbon and oxygen isotopic characteristics of calcite vein and calcite cement in gray and red mudstone in Wangfu Depression, southern Songliao Basin

岩与还原性流体相互作用的产物。本质上, 灰色泥岩可称为漂白(或褪色)泥岩。目前尚缺少来自其他地区关于漂白泥岩的报道, 因此, 本文以美国犹他州广泛出露的侏罗系漂白砂岩^[1,2,6,14-15,17], 如 Green 河附近受还原性富 CO_2 咸水(含少量 CH_4)影响而部分漂白的 Entrada 砂岩^[17]、Lisbon 山谷附近部分漂白的 Wingate 砂岩^[6]和犹他州南部部分漂白的 Navajo 砂岩^[14], 为类比对象。漂白砂岩的产状主要受控于断层或裂隙, 典型实例见于犹他州 Green 河附近和 Paradox 盆地中出露的 Entrada 砂岩^[17,37]。另外, 在前者中也可见沿地层展布的层状漂白现象。在研究区, 断层灰色围

岩和灰色泥岩层的分布特征与上述报道的漂白砂岩极为相似。断层两侧围岩中灰色泥岩的横向宽度较窄和地层的主要岩性为红色泥岩的事实表明,灰色泥质围岩的形成与沿断层渗漏的还原性流体有关。而在顶部颜色过渡区中,灰色泥岩向上穿切状的形态学特征(图2a—d)暗示其可能曾作为流体的流动通道,该过渡区下部的灰色泥岩层则可能曾饱和还原性地层水。

漂白泥岩的形成主要与自深部层位(泉头组二段以下)渗漏的含 CH_4 还原性流体有关。前人对漂白砂岩的研究表明,岩石的褪色现象是流体中还原性成分溶解骨架碎屑颗粒周围铁氧化物(主要为赤铁矿)包裹的结果^[14,17]。引起岩石漂白现象的还原性成分一般为 CH_4 , H_2S , 重烃和有机酸^[3,15-16,38-39]。研究区地层的泉头组一段碎屑岩与沙河子组和火石岭组火山岩储层中赋存的天然气均以油型-煤型烃类气为主且储量丰富,但泉头组二段和上部层位则未见油气显示^[29,31-32,40-41]。王府凹陷南部深部储层中天然气的主要成分为 CH_4 ,例如,王府1井 CH_4 含量为80.77%;城深11井和城深3井 CH_4 含量分别为87.86%,90.74%^[29]。Ming等^[21]通过岩相学、稳定同位素学和光谱学方法明确了本文取样地层上覆的青山口组泥岩中漂白裂隙围岩的形成主要与 CH_4 有关。研究区断层充填方解石脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在上覆地层中裂隙充填方解石脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围内(图8)。这表明,与裂隙和断层充填方解石脉的形成有关的流体具有同源性。因此,王府凹陷青山口组地层之下储层中的 CH_4 是导致研究区泥岩漂白的主要还原性成分。

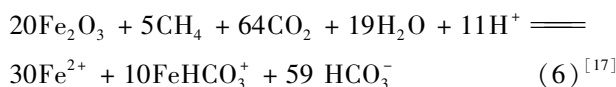
H_2S 也是研究区流体中的还原性成分之一。除漂白泥岩外,铁结核是最直观的与还原性流体有关的成岩作用标志物。在取样地层的上覆青山口组泥岩中,发育在裂隙围岩中的铁结核的主要含铁矿物成分为黄铁矿和针铁矿,且其形成与含 H_2S 流体的还原作用和浅部地层水的氧化作用有关^[21]。具体过程为:岩石中的 Fe_2O_3 与流体中的 H_2S 发生硫酸盐还原反应[反应式(3)]^[41],所生成的黄铁矿在地层抬升后与氧化性的浅部地层水反应生成针铁矿[反应式(4)和(5)]^[42-43]。本次研究所取铁结核中的含铁矿物也主要为黄铁矿和针铁矿,这表明上述结论也同样适用于本文。铁结核中的黄铁矿成分(图4a)与介形虫灰岩中的菱形黄铁矿晶体(图2l)表明,与泥岩漂白作用有关的还原性流体中含有 H_2S 成分。



4.2 泥岩成分变化

灰色和红色泥岩的物质来源基本一致,两者的成分差异主要与还原性流体的改造作用有关。基于常量元素的计算和投图结果(图6)显示,灰色和红色泥岩的物源区相同,仅H2-1-13样品数据点出现略微的偏差。另外,样品稀土元素配分曲线彼此平行的事实也表明两类泥岩具有相同的物质来源。显然,灰色与红色泥岩间的成分差异是流体作用的结果。前人研究表明,漂白过程中的流体-岩石相互作用能够引起岩石的成分变化^[6-7,10],而这种变化主要表现于相对敏感的化学成分方面。

泥岩常量元素中仅 Fe_2O_3 含量的变化与漂白作用有关。 t 检验结果显示, Fe_2O_3 在灰色和红色泥岩间具有极显著的含量差异,且漂白泥岩中 Fe_2O_3 的含量较低。岩石中红色 Fe^{3+} 的活化和迁移是漂白作用的根本原因^[14,17]。在主要还原性成分为 CH_4 和 H_2S 的流体环境中,红色泥岩的漂白机制可用反应式(3)和反应式(6)进行表述。反应产生的 Fe^{2+} 以胶体形式随流体运移至别处,或以铁结核的形式重新沉淀^[12,44-45]。 CaO , MgO 和 Na_2O 含量的纵向变化趋势分别与方解石、白云石和斜长石相似,这表明其含量受相应宿主矿物的控制。



红色和漂白泥岩间U, Mo, V, Ni, Ga和Sc含量的差异及其纵向变化规律的形成与流体中的还原性成分有关,而在漂白过程中含量增加的Tl和Cd则可能来自于流体。除V和Mo外,以上元素在灰色和红色泥岩中的含量均具有统计学差异,且U, Tl和Cd的含量在漂白过程中升高。U, V和Ni均与Fe具有相反的氧化还原性质,即其在氧化环境中溶解而在还原环境中沉淀^[6,25]。例如,美国犹他州Lisbon山谷漂白Wingate砂岩中高含量U, V和Ni的出现被认为与烃类泄露所形成的还原环境有关^[6-7]。另外,对卷状铀矿床的研究表明,Mo的地球化学行为与U类似^[46]。根据统计学结果判断,仅U含量的变化符合以上氧化还原规律。V, Ni和Mo含量的规律性体现于其在纵向上的变化,并且这种规律性与地层抬升引起的还原性地层水水位下降有关(见4.3)。灰色和红色泥岩间的Ga和

Sc 含量具有统计学显著差异,但目前尚未见关于两者含量在漂白过程中变化规律的报道,因此我们猜测其含量差异的产生与还原性流体有关。漂白泥岩中 Ti 和 Cd 含量的升高可能是粘土矿物对流体成分吸附的结果。

还原性流体未对岩石的矿物成分造成影响。灰色和红色泥岩中矿物含量的差异可能与非均质性或物源类型的略微差异有关。统计学计算结果显示,各矿物含量在两类泥岩间无显著差异,但其在纵向上的变化表现出一定规律。介形虫灰岩层上部灰色泥岩的石英、钾长石和斜长石含量明显高于红色泥岩(图 3a),这表明其含量差异与还原性流体无关。蒙皂石、伊蒙混层和伊利石含量的纵向变化趋势相似,且其在灰色和红色泥岩的含量基本一致(图 3a)。仅 H2-1-13 样品数据点出现异常,我们猜测这可能是由该样品的物源差异导致的。泥岩方解石胶结物与本文和 Ming 等^[21]报道的方解石脉的 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值具有明显差异,而灰色和红色泥岩中方解石胶结物的同位素值未出现分异(图 8)。这表明,方解石胶结物含量的变化与漂白流体无关。另外,研究区中断层和裂隙充填物均为方解石且不含其他碳酸盐矿物^[21]的事实暗示,白云石胶结物含量的变化与还原性流体并无成因联系。

4.3 流体运移方式

漂白泥岩的产状、铁结核的形态学特征和微量元素含量的纵向变化规律表明,研究区还原性流体与天然气田(藏)泥质岩盖层的相互作用可分为先后两个阶段,分别为,还原性流体上升阶段(阶段 1)和随后的水位下降阶段(阶段 2)。

在阶段 1 时期,还原性流体主要在浮力的驱动下沿纵向运移。美国犹他州南部漂白的 Navajo 砂岩大多数分布在 Laramide 隆起带顶部附近,并且位于红色砂岩之上,这一产状代表了浮力驱动的烃类流体渗漏特征^[2]。另外,阿根廷 Neuquén 盆地上白垩统漂白砂岩也具有相似产状,即,其位于沉积地层顶部,这表明参与氧化还原反应的流体较轻且与封存水不相容^[10]。与以上地区类似,浮力是研究区中导致泥岩漂白的还原性流体的主要运移动力,且流体在浮力的作用下发生了纵向渗漏,具体证据为:①仅在顶部颜色过渡区中出现延伸至红色泥岩层底部的竖直指状、树枝状或网状漂白泥岩;②在剖面上部红色泥岩层中裂隙顶部终止端附近可见漂白泥岩;③介形虫灰岩层下部的 Fe_2O_3 含量向上逐渐升高且其底部存在透镜状铁结

核;④漂白泥岩层夹于上、下红色泥岩层之间。另外,剖面下部红色泥岩层的颜色与上部红色泥岩层相比较浅,这也表明还原性流体来自于深部地层。灰色泥岩层与其上覆红色泥岩层间的界面和灰色泥岩层中铁结核的分布均呈水平状,且未见灰色泥岩层的尖灭端,更重要的是,还原性流体源在剖面下部。据此推测,流体发生大规模横向运移的可能性不大,横向运移仅见于断层两侧的小范围区域内。

在阶段 2 时期,还原性流体水位在地层抬升的大背景下逐渐下降。支持这一结论的直接证据为结核下部向下生长的环带形铁染现象。这一结构的出现显示,还原性流体水位在铁结核形成后逐步降低。另外,本文取样地层上覆泥岩中裂隙充填方解石脉的形成时间为 90~78 Ma^[21],而王府凹陷地层大致在 77 Ma 后开始抬升^[29],这为研究区中还原性地层水水位下降提供了地质证据。泥岩中 U、Mo、V 和 Ni 含量的变化特征也暗示还原性流体水位发生了下降。这 4 种元素含量的纵向变化特征相似,且大体表现为向下逐渐增加的趋势。根据其氧化还原性质(见 4.2)判断,如果假设研究区流体始终处于上升状态,则以上元素应聚集于反应前锋,即上部灰-红泥岩交界处。显然,元素的实际变化规律与假设相左。

4.4 对天然气田(藏)研究的启示

本文介绍了一处理想的天然气田(藏)泥质岩盖层研究的天然类比场所。漂白泥岩和铁结核是这一类比场所中与还原性流体渗漏有关,且最为直观的成岩作用标记。其中,漂白泥岩具有指示天然气田(藏)位置、还原性流体一岩石相互作用和还原性流体运移或渗漏路径的意义。例如,美国犹他州科罗拉多高原侏罗系砂岩中壮观的颜色差异反映了受地层或构造控制的流体空间分布规律^[2]。以上研究区的野外特征和卫星图像显示,砂岩的漂白位置与烃类流体的运移通道一致,并且其漂白范围暗示,该地区曾经存在一个较大的烃类气藏^[2]。另外,Petrovic 等^[6]对美国犹他州 Lisbon 山谷地区受烃类影响的侏罗系砂岩进行的研究表明,漂白岩石可作为利用遥感技术进行石油勘探的重要线索。研究区出露的漂白泥岩直观的展示了还原性流体在盖层中的渗漏踪迹,显然,其也具有类似的指示油气藏位置的作用。除此之外,氧化还原条件敏感型元素(如 U)含量在纵向上的变化规律也可作为天然气在泥岩中运移方向的示踪标记。以上还原性流体一泥岩相互作用导致的岩相学和地球化学变化特征也同样适用于天然气田(藏)中的储层岩石。

5 结论

1) 松辽盆地南部王府凹陷青山口组泥岩中渗流流体的主要还原性成分为 CH_4 , 其次为 H_2S 。

2) 还原性流体导致泥岩中红色的 Fe^{3+} 被还原为无色的 Fe^{2+} , 随后 Fe^{2+} 以胶体形式随流体运移至别处或以铁结核的形式重新沉淀。这一过程导致了泥岩漂白现象。

3) 漂白过程中 U 含量的升高、Ga 和 Sc 含量的降低, 与 U、Mo、V 和 Ni 含量在纵向上的规律性变化均和流体的还原性有关。在泥岩盖层中, 还原性流体主要在浮力的驱动下发生纵向运移, 且地层抬升可导致其水位降低。

4) 天然气田(藏)泥岩盖层中微量元素的规律性变化具有指示还原性流体流动路径和方向的意义。

参 考 文 献

- [1] Garden I R, Guscott S C, Burley S D, et al. An exhumed palaeo-hydrocarbon migration fairway in a faulted carrier system, Entrada Sandstone of SE Utah, USA[J]. *Geofluids*, 2001, 1(3): 195–213.
- [2] Beitler B, Chan M A, Parry W T. Bleaching of Jurassic Navajo Sandstone on Colorado Plateau Laramide highs: Evidence of exhumed hydrocarbon supergiants? [J]. *Geology*, 2003, 31(12): 1041–1044.
- [3] Boles J R, Eichhubl P, Garven G, et al. Evolution of a hydrocarbon migration pathway along basin-bounding faults: Evidence from fault cement[J]. *AAPG bulletin*, 2004, 88(7): 947–970.
- [4] Bowen B B, Martini B A, Chan M A, et al. Reflectance spectroscopic mapping of diagenetic heterogeneities and fluid-flow pathways in the Jurassic Navajo Sandstone[J]. *AAPG bulletin*, 2007, 91(2): 173–190.
- [5] 马艳萍, 刘池阳, 赵俊峰, 等. 鄂尔多斯盆地东北部砂岩漂白现象与天然气逸散的关系[J]. *中国科学: 地球科学*, 2007, 37(SI): 127–138.
Ma Yanping, Liu Chiyang, Zhao Junfeng, et al. The relationship between the hydrocarbon leakage in northeastern Ordos Basin and the dissipation of natural gas[J]. *Scientia Sinica: Terrae*, 2007, 37(SI): 127–138.
- [6] Petrovic A, Khan S D, Chafetz H S. Remote detection and geochemical studies for finding hydrocarbon-induced alterations in Lisbon Valley, Utah[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, 25(8): 696–705.
- [7] Petrovic A, Khan S D, Thurmond A K. Integrated hyperspectral remote sensing, geochemical and isotopic studies for understanding hydrocarbon-induced rock alterations[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 35(1): 292–308.
- [8] 宋士顺, 刘立, 王玉洁, 等. 鄂尔多斯盆地漂白砒砂岩特征及成因[J]. *石油与天然气地质*, 2014, 35(5): 679–684.
Song Tushun, Liu Li, Wang Yujie, et al. Characteristics and genesis of the bleached Pisha sandstone in Ordos Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2014, 35(5): 679–684.
- [9] Pons M J, Rainoldi A L, Franchini M, et al. Mineralogical signature of hydrocarbon circulation in Cretaceous red beds of the Barda González area, Neuquén Basin, Argentina[J]. *AAPG bulletin*, 2015, 99(3): 525–554.
- [10] Rainoldi A L, Franchini M, Beaufort D, et al. Large-scale bleaching of red beds related to upward migration of hydrocarbons; Los Chihuidos High, Neuquen Basin, Argentina [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2014, 84(5): 373–393.
- [11] Rainoldi A L, Franchini M, Beaufort D, et al. Mineral reactions associated with hydrocarbon paleomigration in the Huinul High, Neuquén Basin, Argentina[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 2015, 127(11–12): 1711–1729.
- [12] Chan M A, Johnson C M, Beard B L, et al. Iron isotopes constrain the pathways and formation mechanisms of terrestrial oxide concretions: A tool for tracing iron cycling on Mars? [J]. *Geosphere*, 2006, 2(7): 324–332.
- [13] Chan M A, Ormö J, Park A J, et al. Models of iron oxide concretion formation: field, numerical, and laboratory comparisons[J]. *Geofluids*, 2007, 7(3): 356–368.
- [14] Beitler B, Parry W T, Chan M A. Fingerprints of fluid flow: chemical diagenetic history of the Jurassic Navajo Sandstone, southern Utah, USA[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2005, 75(4): 547–561.
- [15] Chan M A, Parry W T, Bowman J R. Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in Jurassic sandstones, southeastern Utah[J]. *AAPG bulletin*, 2000, 84(9): 1281–1310.
- [16] Eichhubl P, Davatzes N C, Becker S P. Structural and diagenetic control of fluid migration and cementation along the Moab fault, Utah [J]. *AAPG bulletin*, 2009, 93(5): 653–681.
- [17] Wigley M, Kampman N, Dubacq B, et al. Fluid-mineral reactions and trace metal mobilization in an exhumed natural CO_2 reservoir, Green River, Utah[J]. *Geology*, 2012, 40(6): 555–558.
- [18] Duchscherer W. Geochemical hydrocarbon prospecting; with case histories[M]. Tulsa: Pennwell Corporate, 1984: 1–30.
- [19] Schumacher D. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments [J]. *AAPG Memoir*, 1996, 66: 71–89.
- [20] Parry W T, Chan M A, Beitler B. Chemical bleaching indicates episodes of fluid flow in deformation bands in sandstone[J]. *AAPG Bulletin*, 2004, 88(2): 175–191.
- [21] Ming X R, Liu L, Yu M, et al. Bleached mudstone, iron concretions, and calcite veins: a natural analogue for the effects of reducing CO_2 -bearing fluids on migration and mineralization of iron, sealing properties, and composition of mudstone cap rocks[J]. *Geofluids*, 2016, 16(5): 1017–1042.
- [22] 陈发景, 汪新文. 含油气盆地地球动力学模式[J]. *地质论评*, 1996, 42(4): 304–309.
Chen Fajing, Wang Xinwen. The geodynamic models of petroleum-bearing basins[J]. *Geological Review*, 1996, 42(4): 304–309.
- [23] 邹才能, 陶士振, 张有瑜. 松辽南部岩性地层油气藏成藏年代研究及其勘探意义[J]. *科学通报*, 2007, 52(19): 2319–2329.
Zou Caineng, Tao Shizhen, Zhang Youyu. Exploration significance and accumulation time of lithologic stratigraphic oil and gas reservoirs in Songliao Basin[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(19): 2319–2329.
- [24] 张娟娟, 张雷. 松辽盆地北部登娄库组二段烃源岩分布定量研究

- [J]. 地质科学, 2013, 48(3): 879–890.
- Zhang Xuejuan, Zhang Lei. Quantitative research on effective source rocks of the Dengloulou Formation in northern Songliao Basin [J]. Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica), 2013, 48(3): 879–890.
- [25] 陈方文, 卢双舫, 石美娟. 松辽盆地王府凹陷断层特征及对油气控制[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(1): 254–262.
- Chen Fangwen, Lu Shuangfang, Shi Meijuan. Characteristics of fault and its control on oil-gas in Wangfu Depression of Songliao Basin [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(1): 254–262.
- [26] 邹才能, 薛叔浩, 赵文智, 等. 松辽盆地南部白垩系泉头组–嫩江组沉积层序特征与地层–岩性油气藏形成条件[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 14–17.
- Zou Caineng, Xue Shuhao, Zhao Wenzhi, et al. Depositional sequences and forming conditions of the Cretaceous stratigraphic-lithologic reservoirs in the Quantou-Nengjiang Formations, South Songliao Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 14–17.
- [27] 郭巍. 松辽盆地南部白垩纪构造沉积演化与成藏动力学研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- Guo Wei. The study of Cretaceous tectono-sedimentary evolution and petroleum accumulation dynamics in southern Songliao basin [D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [28] 郭英海, 李壮福, 李熙哲, 等. 松辽盆地王府凹陷的沉积充填及生储盖组合[J]. 中国矿业大学学报, 2001, 30(1): 30–34.
- Guo Yinghai, Li Zhuangfu, Li Xizhe, et al. Sedimentary Filling and Source-Reservoir-Seal Combination at Wangfu Depression [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2001, 30(1): 30–34.
- [29] 叶龙. 王府断陷火山岭组天然气分布规律研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.
- Ye Long. The study of nature gas distributing in the Huoshiling Formation, Wangfu Fault Depression [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2014.
- [30] 蔡尧忠, 刘玉梅, 袁智广. 松辽盆地东南隆起区油气地质特征[J]. 吉林地质, 2002, 21(3): 22–28.
- Cai Yaoshong, Liu Yumei, Yuan Zhiguang. Geological features of oil and gas in the southeast upwelling area, Songliao Basin [J]. Jilin Geology, 2002, 21(3): 22–28.
- [31] 罗霞, 孙粉锦, 邵明礼, 等. 松辽盆地深层煤型气与气源岩地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(3): 339–346.
- Luo Xia, Sun Fenjin, Shao Mingli, et al. Geochemistry of deep coal-type gas and gas source rocks in Songliao Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(3): 339–346.
- [32] 潘红卫, 石存英, 王晶森, 等. 王府断陷天然气藏的识别[J]. 石油地球物理勘探, 2012, 47(S1): 97–102.
- Pan Hongwei, Shi Cunying, Wang Jingsen, et al. Gas reservoir identification in Wangfu Fault Depression [J]. Oil Geophysical Prospecting, 2012, 47(S1): 97–102.
- [33] 杨庆杰, 林景晔, 王雅峰. 松辽盆地长春岭背斜带油气成藏过程探讨[J]. 石油天然气学报, 2007, 29(3): 11–14.
- Yang Qingjie, Lin Jingye, Wang Yafeng. On reservoir forming process of Changchunling Anticlinal Belt in Songliao Basin [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2007, 29(3): 11–14.
- [34] Mc Crea J M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale [J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18(6): 849–857.
- [35] Roser B P, Korsch R J. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data [J]. Chemical geology, 1988, 67(1–2): 119–139.
- [36] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society London Special Publications, 1989, 42(1): 313–345.
- [37] Pearce J M, Kirby G A, Lacinska A, et al. Reservoir-scale CO₂-fluid rock interactions: Preliminary results from field investigations in the Paradox Basin, Southeast Utah [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 5058–5065.
- [38] Lee M K, Bethke C M. Groundwater flow, late cementation, and petroleum accumulation in the Permian Lyons Sandstone, Denver Basin [J]. AAPG bulletin, 1994, 78(2): 217–237.
- [39] Rowe J, Burley S D. Faulting and porosity modification in the Sherwood Sandstone at Alderley Edge, northeastern Cheshire: an exhumed example of fault-related diagenesis [J]. Geological Society London Special Publications, 1997, 124(1): 325–352.
- [40] 张勇. 松辽盆地南部小城子地区登娄库组–泉一段储层特征研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- Zhang Yong. Research on reservoir characteristics of Denlongku group-Quan 1 section in Xiaochenzi area, the South of Songliao Basin [D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [41] Garden I R, Guscott S C, Foxford K A, et al. An exhumed fill and spill hydrocarbon fairway in the Entrada sandstone of the Moab anticline, Utah [C]//Hendry J, Carey P, Parnell J, et al., eds. Migration and interaction in sedimentary basins and orogenic belts: Geofluids. Second International Conference on Fluid Evolution, Belfast, Northern Ireland, 1997, 287–290.
- [42] Zolotov M Y, Shock E L. Formation of jarosite-bearing deposits through aqueous oxidation of pyrite at Meridiani Planum, Mars [J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(21): 365–370.
- [43] Nordstrom D K, Alpers C N. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96(7): 3455–3462.
- [44] Loope D B, Kettler R M, Weber K A, et al. Rind iron-oxide concretions: hallmarks of altered siderite masses of both early and late diagenetic origin [J]. Sedimentology, 2012, 59(6): 1769–1781.
- [45] Loope D B, Kettler R M. The footprints of ancient CO₂-driven flow systems: Ferrous carbonate concretions below bleached sandstone [J]. Geosphere, 2015, 11(3): 943–957.
- [46] Goldhaber M B, Reynolds R L, Rye R O. Role of fluid mixing and fault-related sulfide in the origin of the Ray Point uranium district, south Texas [J]. Economic Geology, 1983, 78(6): 1043–1063.

(编辑 董立)