

综述与评述

如何实现油气成藏期的精确定年

王华建^{1,2}, 张水昌^{1,2}, 王晓梅^{1,2}

(1. 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083;

2. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:随着油气田“精细勘探”的进一步发展, 油气藏的精确定年日益成为一种必要。目前可实现油气藏精确定年的方法多依靠放射性同位素体系, 如钾—氩、氩—氩和铷—锶等。按照所测定样品的不同, 又分为成藏矿物定年、油气包裹体定年和储层有机质定年等。但在实际勘探工作中, 受地质定年理论或实验方法学的影响, 单一定年技术所提供的年代数据的准确度和精密度仍有所欠缺, 在对地质事件的解释上也容易产生一些疑议。在如何实现油气成藏期精确定年这项命题上, 不仅需要不断地提高和改进实验分析技术, 还需要完善定年方法的基础地质理论, 以实现和数据结果的合理解释。油气成藏年代学分析不能仅仅停留在单一的方法技术上, 应从各油气藏的特点出发, 寻找与油气成藏直接相关的产物, 采用多技术手段, 获得较全面的年代学信息。

关键词: 油气成藏期; 同位素定年; 钾—氩; 氩—氩; 铷—锶

中图分类号: TE122.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2013)02-0210-08

引用格式: Wang Huajian, Zhang Shuichang, Wang Xiaomei. How to achieve the precise dating of hydrocarbon accumulation[J]. Natural Gas Geoscience, 2013, 24(2): 210-217. [王华建, 张水昌, 王晓梅. 如何实现油气成藏期的精确定年[J]. 天然气地球科学, 2013, 24(2): 210-217.]

0 引言

油气藏的形成是烃类流体从烃源岩到圈闭的运聚过程, 油气成藏期则是烃类流体运聚后距今的埋藏时间问题^[1]。成藏期的研究是油气勘探中一个重要的理论问题和实际问题, 传统方法主要是利用生、储、盖、圈、运、保等各项参数的有效配置, 根据烃源岩的主生烃期、圈闭形成期、油藏饱和压力等对其进行分析预测。自20世纪80年代以来, 随着流体历史分析方法的发展, 借助油藏地球化学、储层有机岩石学、黏土矿物演变史以及成岩矿物的放射性同位素分析等手段, 从烃源岩和成藏2个焦点入手, 对流体历史进行恢复分析, 比较成功地实现了油气藏形成期的定量测定^[2]。但受地质定年理论或实验方法学的影响, 这些放射性同位素定年技术所提供的油气成藏时间的准确度和精密度仍有所欠缺, 对地质事件的解释也没有做到合理化和科学化。欲实现油

气成藏期的精确定年, 首先需要了解的就是样品的代表性及定年技术原理, 为何能代表油气成藏的年龄, 而后需要严格控制实验流程以保证结果的正确性, 这样才能对得到的实验数据给予合理正确的解释。本文针对目前常用的油气成藏期定量分析方法, 从上述3个方面进行探讨。

1 如何实现成藏期的定量分析

油气成藏期定量分析的理论基础为烃类流体—水—岩石的相互作用。烃类流体注入储集层, 油气驱替地层水。随着含油气饱和度的增加, 储集层的成岩环境和相态发生明显变化, 由水—岩两相转变为烃类流体—水—岩石多相, 使得孔隙水流体与矿物之间的反应受到抑制(如储集层中石英次生加大)或中止(自生伊利石、钾长石的钠长石化等), 并生成有机包裹体和盐水包裹体这样的“流体化石”记录^[1]。从油藏中油气层至水层的系列采样可以看

收稿日期: 2012-10-01; 修回日期: 2012-12-11.

基金项目: 博士后基金项目(编号: 2012M520323)资助.

作者简介: 王华建(1984-), 男, 山东嘉祥人, 博士后, 主要从事油气成藏年代学研究. E-mail: wanghuajian@petrochina.com.cn.

出,油水界面或气水界面上、下储集岩中的胶结物和自生矿物形成特征有明显差异^[3]。油气成藏期研究的发展趋势即是在地质历史分析的基础上,采用流体历史分析的理论和方法,依靠“成藏化石”记录的地球化学和岩石学信息,对油气的注入成藏时间进行分析^[4]。目前具有油气成藏地球化学的理论基础,并广泛使用的成藏期定年方法主要为成岩矿物定年、流体包裹体定年和储集层有机质定年等。鉴于放射性同位素的衰变是目前我们能掌握利用的唯一准确记录历史年代的计时方法,且作为物理常数的各放射性元素的衰变系数也得到准确测定,因此将放射性同位素体系的衰变用于定年分析将成为实现油气成藏期精准测定的最有效途径。

成岩矿物定年是通过分析成矿条件变化与油气运移有关的岩石或矿物的绝对年龄来推测油气成藏时间^[5]。伊利石是目前应用最广泛的用于油气成藏期研究的富钾自生矿物,其依据的原理是:当烃类流体注入水岩储层时,富钾的卤水环境遭到破坏,自生伊利石的成矿作用便随之中止,因此烃类充注储层的时间应约等于或晚于自生矿物伊利石的矿物年龄^[6]。自生伊利石可以形成于一定的成岩阶段或者多个成岩时期,一般来说早期形成的粒径较大,晚期形成的粒径小,多呈丝发状^[7]。虽然是否油气注入是引起储集层自生伊利石生长作用中止的唯一原因还有待于进一步研究,但由于自生伊利石在油气条件下是无法形成的,自生伊利石成岩年龄与样品粒径大体存在着正相关关系,细小粒径的伊利石同位素年龄对于解释油气藏形成期是比较有意义的,它能够反映伊利石形成的最晚时间,进而推算油气成藏期的最早时间^[7]。自生伊利石的常用测年方法为 K—Ar 或 ^{40}Ar — ^{39}Ar 定年,都是基于 ^{40}K 向 ^{40}Ar 的放射性衰变,区别在于 ^{40}K 的测定方法, K—Ar 方法中的 ^{40}K 由总钾含量计算得出, ^{40}Ar — ^{39}Ar 方法中的 ^{40}K 则是根据经过中子活化到 ^{39}Ar 的 ^{39}K 的含量和 $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ 的比例测得^[8]。Lee 等^[6]和 Dong 等^[9]分别建立了自生伊利石的 K—Ar 和 ^{40}Ar — ^{39}Ar 同位素体系定年实验分析技术^[6,9]。其中 ^{40}Ar — ^{39}Ar 测年可以解决很多关于 ^{40}Ar 分布不均、杂质其他干扰等相关问题,且能够在单份样品上完成分析,避免样品不均一性带来的误差^[9]。

一般认为油气运移充注过程只要发生成岩作用就会形成油气包裹体,因此可以通过测定油气包裹体的形成年龄来实现油气运移成藏的定年^[10]。目前油气包裹体定年主要分为 2 种方法,分别为均一

温度的相对定年和放射性同位素的绝对定年。其中包裹体均一温度定年目前已广泛用于油气成藏年龄的测定,但理想的均一温度定年用包裹体难以获得,导致其定年数据的准确度和精确度受到极大限制^[11]。与油气成藏作用伴生的矿物除方解石、石膏、白云石等碳酸盐矿物外,还常有少量石英和自生钾长石等含钾矿物,可利用 Rb—Sr 和 K—Ar 等同位素体系对其形成年龄进行准确测定。相比于前者,采用阶段真空击碎技术的高精度 ^{40}Ar — ^{39}Ar 定年,只需一个样品即可实现对流体包裹体形成年龄的准确测定,且易于消除次生包裹体的干扰,有着明显优势^[12]。Qiu 等^[13-14] 依此方法实现了对松辽盆地深层 CO_2 气藏和天然气藏充注年龄的精确测定。Darren 等^[15] 通过对含钾长石流体包裹体的 ^{40}Ar — ^{39}Ar 定年,将 Faeroe-Shetland 盆地中的石油生成及运移年龄向前推了 30~40Ma。未来还希望发展起来的一种方法则是利用 LA—ICP—MS 原位分析技术对流体包裹体,尤其是单体包裹体的成岩矿物进行同位素定年来获得包裹体形成时的绝对地质年龄。目前 LA—ICP—MS 原位分析技术已成功应用于锆石、独居石等矿物中 U—Pb、Lu—Hf 同位素年龄的测定^[16-17],但在油气成藏期定量分析方面尚未取得突破,主要是由于将同位素地质年代学理论和方法引入单体包裹体分析实现还存在诸多困难,包括代表性样品的选择、合适的同位素体系、数据精度和准确度的控制等^[18-20]。

储集层有机质定年是实现油气成藏定年的最为直接有效的方法,也是近几年新发展的方法。对于原生油气藏来说,烃源岩中有机质和储集层中古原油的年龄代表了油气成藏的最早年龄,其中所含有的放射性同位素体系(如 U—Pb、Rb—Sr、Re—Os 等)可用于约束油气藏形成的绝对地质年龄^[21]。Zhu 等^[22] 测定了沥青和干酪根中的 Pb—Pb 和 Rb—Sr 同位素年龄。但以上 2 种同位素体系均为亲石元素体系,而 Re—Os 同位素体系具有明显的亲有机和易氧化性,更易于在有机相中富集沉积^[23]。烃类从黑色页岩等烃源岩排出运移至储集层,Os 同位素比值重新平衡,使 Re—Os 同位素计时重置,因此储集层中的 Re—Os 同位素年龄能够反映出烃类运移的年代,而 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 初始比值能够反映烃类来源,可用作指示烃源岩的一种有效工具^[24]。油藏固体沥青作为石油蚀变产物,记录了油藏被改造、破坏的信息,可视为一种特殊的“成岩矿物”,具有良好的封闭体系,其同位素年龄代表了

油气成藏或破坏的年龄,也可用于约束油气成藏的上限时间^[21]。烃类中的有机络合物可以使 Re、Os 等金属元素长期稳定的保存在与油藏密切相关的油砂、原油和沥青中,在烃类成熟、油气运移和生物降解过程中都保持了同位素体系的封闭性,且在沥青、干酪根和原油中存在的比例相同或接近^[25-29]。统计结果还表明原油样品中现在的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值与烃源岩的年龄呈正比,证明了原油中的 Re、Os 主要来自于烃源岩,因此 Re—Os 同位素体系可以作为原油迁移良好的示踪剂^[30-31]。这些研究成果为应用储集层有机质,尤其沥青中的 Re—Os 同位素体系进行油气成藏定年研究提供了重要的理论基础。由于 Re、Os 在有机体系中的超低含量($\text{Re} < 1 \times 10^{-6}$, $\text{Os} < 1 \times 10^{-9}$),目前处理富集步骤及同位素的精准测定方法尚不成熟,对于与油气资源密切相关的原油、油砂、固体沥青以及富有机质页岩的研究都还处于探索阶段,尚不能作为一种独立的定年手段^[32]。

2 如何保证分析结果的准确性

油气成藏期的精准测定需要尽量降低分析结果的误差,做好精密度和准确度的控制,并选用标准物质或标准方法进行对照检验^[33]。准确度是指定年结果与实际地质事件发生时间的接近程度,受样品来源代表性的影响较大;而精确度是指多次测量结果的重现程度,主要源于实验过程的控制。高精密度的保证准确度的先决条件,但并不能代表高准确度。随着实验方法和技术的不断提高,年代学研究中的精度进展走在了准确度的前面,但准确度问题难以解决可能会使得所谓的“高精度”失去意义^[34]。不同测年方法的对比测定是最可行和最有效的方法,既可以逼近“真值”,也可以提高精度。沿着地层沉积序列采样,若测量结果与沉积序列一致也可以证明实验结果的可靠性。但若样品选择不符合定年方法的要求,或实验中发生偶发事件,定年准确度将会受极大影响,并难以做定向校正。因此要取得精准的定年结果,不仅需要严格合理的实验过程和有效的数据检验校正,代表性样品的分离和提纯工作是确保成藏期定年准确性的前提和关键。

目前常用等时线方法确定地质体的年龄,而构成等时线必须满足以下条件:①样品的同时性和同源性;②矿物或岩石形成时子体同位素在体系内是均一的;③体系内化学成分是不均一的;④自结晶以后体系保持好的封闭性^[35]。即参加等时线拟合的样品必须具有相同的同位素初始值,并且在后期地

质事件中该同位素体系并不构成扰动,没有同位素的丢失或再获取。对于自生伊利石的 K—Ar 或 ⁴⁰Ar—³⁹Ar 定年来说,伊利石的纯度与碎屑物质的混入程度是影响测年结果准确性的主要原因^[7]。自生伊利石的粒度与纯度呈反比关系,粒度愈细的自生伊利石颗粒的纯度就愈高,同时粒度愈细则表明其形成时代愈晚,结晶度愈差。分析前必须对分离获得的各个粒级的黏土样品进行 XRD 和 SEM 分析,了解矿物成分组成和大小分布,判断样品是否适合同位素年代学分析,是否存在其他含 K 或含 Ar 矿物的污染。经验表明,粒度小于 0.1 μm 的伊利石的 K—Ar 或 Ar—Ar 年龄可以较准确地反映储集层中自生伊利石最晚形成的时间,也最接近油气的注入时间^[8]。目前发展的分步加热释氩、激光显微探针 ⁴⁰Ar—³⁹Ar 等多种定年方法,可获得不同温度阶段样品的年龄,实现微区探针定年和单颗粒矿物定年,通过单样品的年龄谱和等时线对样品中的过剩氩和干扰氩进行扣除分析以获得可靠的年龄^[36-37]。自生伊利石的分离方法常选择高速离心分离或微孔滤膜过滤,并采用循环冷冻—加热方式碎裂样品以减少砂岩钾长石过度破碎后的混入,但 these 方法获得的样品仍是含碎屑的黏土矿物混合物,难以获得纯净的伊利石^[36]。因此可以考虑建立同位素年龄与样品中碎屑矿物含量的相关关系,并外推至碎屑矿物含量为 0 时的同位素年龄来推断自生伊利石的实际年龄^[38]。另外,Renne 等^[39]通过修订 ⁴⁰K 放射性衰变系数的相对偏差,使 ⁴⁰Ar—³⁹Ar 定年精度提高到 0.17%,可与 U—Pb 年龄进行直接比较。

在利用流体包裹体进行成藏期定年时,首先应能够有效鉴别不同成因和不同来源的流体包裹体,熟悉各种流体包裹体的记录历史,这需要经验的不断积累。若不能很好地区分包裹体期次、判定其是否均相捕获,所得数据的可靠性偏差,极大的影响该方法在油气藏分析中的应用^[40]。烃类流体包裹体是烃类流体—水—岩石多相条件下胶结物形成的产物,而胶结物是水—岩两相相互作用的产物,因此一个比较简单可靠的方法就是寻找矿物加大边、自生矿物和胶结物中的包裹体以及发荧光的石油包裹体^[41]。对包裹体进行成分或同位素分析时,最宜选择单体包裹体,大小一般在 10 μm 以上,最好在 20~50 μm 之间,以获得较低的检测限。同时寄主矿物要有比较高的强度,不易发生破裂,以避免在激光烧蚀时流体包裹体发生泄漏,造成污染,石英矿物为目

前的首选矿物^[12]。作为微量含钾矿物,石英的⁴⁰Ar—³⁹Ar定年目前已被成功应用于油气成藏期的确定,甚至还可以根据包裹体组分的不同,分析出多期成藏事件^[13-15,42]。但利用 LA—ICP—MS 对单体流体包裹体进行分析时,对样品和实验条件的要求十分苛刻,多年来一直未得到很好的发展,但随着飞秒激光和“深度剥蚀”技术的发展应用,单体包裹体的探针分析、成分分析以及同位素分析逐渐引起大家的关注,并有望取得突破性进展^[43-46]。如何选择具有相同或相似基体背景的标准样是目前激光剥蚀的原位定量分析技术亟需解决的首要问题^[18]。同时,激光能量的控制、激光剥蚀与检测系统之间的接口系统和传输率的提升、同位素分馏效应的抑制等技术问题也有待一一解决^[18,19,47-48]。

储集层有机质定年可选择沉积烃源岩(如黑色页岩)、油砂、沥青和原油等样品进行分析,但需要注意所采地层的封闭性和陆源岩屑的混入干扰^[23,26,27,49-50]。Selby 等^[23]、Kendall 等^[51]提出以 CrO₃—H₂SO₄ 混合溶液替换反水溶样,选择性地溶解黑色岩系中的有机组分,减少陆缘碎屑物质溶解,提高了等时线年龄精度。浅层烃源岩样品受风化影响,系统封闭性破坏严重,而深层钻孔烃源岩样品的 Re—Os 等时线年龄准确性较好^[52]。储层沥青产状较为复杂,层间裂缝和包裹于水晶中的新鲜沥青样品封闭性较好,可用作同位素年代学分析^[21]。对于原油来说,包裹体内的油烃,岩心提取物和钻井测试油分别代表了古原油、部分成熟的原油和现今原油^[3]。包裹体的封闭性和相对独立的地球化学特征使得包裹于其中的油烃或沥青成为有机质定年的最佳样品,但富有机体系内超痕量同位素的实验分析方法严重影响着分析结果的准确度和精确度,是制约该方法应用的主要瓶颈。储集层有机质样品中 Os 含量低于 Re 含量 2 到 3 个量级,Re 能够在 ICP—MS 中实现测定,而 Os 必须选用 NT-IMS,这增加了实验成本和样品制备难度,因此有必要在 Os 的化学分离与质谱测定 2 个方面进一步提高改进,在原位蒸馏的基础上实现在线测量的目的^[53]。Jin 等^[54]改进了 ICP—MS 的进样装置,将气态的 OsO₄ 通过 Carius 管直接传入雾化器,实现了超痕量 Os 的同位素测定,为 Re—Os 同位素体系的同时测定提供了改进方案。

3 如何给予合理的地质学解释

研究油气成藏期的目的即为了解油气藏形成的

历史和保存条件,进而预测盆地的油气勘探潜力和有利勘探目标区,这就需要对油气藏的几个关键时刻有准确的认识。油气藏的关键时刻指的是油气系统中大部分烃类生成—运移—聚集的时间,主要为主生烃期和成藏期,即什么时候烃类流体从源岩中生成,什么时候烃类流体进入储层或圈闭^[55]。按照成藏规律,油气藏的形成是一个连续过程,是油气在圈闭中聚集的结果。只有形成了圈闭,油气才能聚集,成藏期不可能早于圈闭形成期和主生烃期,油气注入的滞后性决定了圈闭形成期和主生烃期都只能提供油气成藏的理论最早时间。当然也有可能是圈闭形成后,很长时间以后才有油气藏的注入,而油气藏也有可能在主生烃期后受后期构造影响经过一定时间和空间的运移才储集成藏,形成次生油气藏,因此直接将圈闭形成时间或主生烃期解释为油气藏的成藏时间是不科学的^[56]。在对油气藏进行成藏期研究时,首要工作就是要区分油气成因是原生的还是次生的。烃源岩中油气开始生成并排出的时间是原生油气藏形成的最早时间,而次生油气藏的形成时间与后期构造运动发生的时间有重要关系。

作为目前应用最广泛的定年手段,放射性同位素年龄记录的只是具有不同封闭温度的矿物中同位素体系的冷却历史,也就是在地质热史进程中,温度降低到该矿物封闭温度以下时的起始年代,并不是矿物的形成年龄^[9,57]。一般认为自生伊利石成藏年代学的应用上限温度为 150~200℃,若矿物的封闭温度高于此温度则氩逐渐释放^[9],而矿物的封闭温度在压力的作用下却会提高,“过剩 Ar”可以进入矿物晶格成为“继承 Ar”,使得所测同位素年龄偏老^[58]。同样需要注意的是油气注入仅是使得储层流体介质性质发生变化的一个重要原因,并不是唯一原因^[7]。自生伊利石生成中止未必就意味着烃类注入,若自生伊利石形成中止时间在油气充注储层初始时间之前,则该伊利石年龄与油气成藏作用无关。但油气藏形成后不可能再有自生伊利石形成,因此储层自生伊利石年龄可用作反映油气充满储层的最早时间。系统的取样和年龄测定是运用自生伊利石测年确定成藏年代、重塑成藏历史的一个重要条件。Mark 等^[10]将上述 2 种方法结合,获得的温度—组分—时间(T—X—t)数据能有效约束不同期次、不同组分流体流动的时间。Hamilton 等^[59]列举了 6 种可能的伊利石年龄—深度变化关系模型,并分析了可能的地质学意义。

自生矿物的同位素定年只能限定油气成藏年龄

最大值,而含烃盐水次生包裹体的同位素定年则能够给出油气成藏的确切年龄。但根据水—岩作用模拟分析以及油藏实例剖析认为,烃类流体包裹体主要记录了油气成藏的早期过程,并不能记录全部过程^[60]。同一储集层多期的烃类流体注入均有可能有流体包裹体的记录,因此在用包裹体均一温度分布区间得到的可能并非真正的成藏期次,或仅为多次充注的平均地质年代,这在多期成藏的研究中表现的尤为明显^[61-63],因此单体包裹体的定年显的格外重要。Darren 等^[42]利用紫外激光—超微⁴⁰Ar—³⁹Ar定年技术通过对含烃盐水包裹体和不含烃盐水包裹体形成年龄的测定,精确地实现了对砂岩储层中油气注入年龄的测定。次生包裹体的混入易造成包裹体恢复地质时间的多解性,需结合地质实际确定包裹体形成的真正时间。弄清赋存流体包裹体的主矿物在地质环境中的位置,即矿物共生组合、成岩、成藏阶段,搞清流体包裹体的时代,原生与次生包裹体的区别,区分油气包裹体和盐水包裹体以及它们与地质事件的关系是利用储层包裹体进行定年研究前必须要做的准备工作。

储集层有机质中 Re—Os 等时线所反映的年代应为油气的生成、运移还是成藏时间,一直存在争议。Finlay 等^[31]认为北海油田原油中 Re—Os 等时线年龄为原油的生成时间。Seldy 等^[24]认为加拿大阿尔伯塔盆地中油砂的 Re—Os 同位素等时线年龄代表烃类运移时间。由于 Re、Os 与其他金属元素一起通过烃源岩的排烃作用从烃源岩中排出,排出后的 Re、Os 与生成的烃类物质一起在储层中经过较长距离的运移,其后由于后期构造运动的调整和破坏,最终原油中的轻质组分散失,沥青质和重质组分残留,从而形成现今看到的沥青,即沥青形成时体系的 Re—Os 同位素体系可能被重置^[26]。因此若烃源岩熟化生成的油气没有发生大规模的运移聚集,沥青的物质来源与分布基本上局限于本层烃源岩,较大范围内的不同层位的沥青质之间并不能达到 Os 同位素交换平衡,Re—Os 同位素分析所得等时线年龄应为烃源岩的形成年龄,而非油气生成年龄^[23,26]。如果油气生成后储藏在烃源岩中,后又受到后期地质事件破坏后发生运移,那么油气经蒸发降解后残留的沥青 Re—Os 同位素等时线年龄应该代表油气藏被破坏的时间,而并非代表油气生成的时期^[21]。只有发生运移且在运移过程中 Os 同位素达到交换平衡的油气所形成的沥青,其 Re—Os 同位素年龄才能代表当时油气迁移的年龄^[64]。因此

该方法能确定油气藏形成的时间上限,适用于晚期成藏、单期改造的油气藏,对于受到多期改造破坏的油气藏适用性较差或者基本不适用^[65]。

4 结语

就中国复杂的叠合盆地而言,油气藏的形成具有较大的复杂性,烃源岩主生烃期与现存油气藏的成藏期往往不同步,常表现为主力烃源岩主生烃期较早,而现存油气藏的成藏期较晚,如何准确分析多次构造运动背景下复杂含油气盆地油气系统关键时刻是目前面临的重要问题。油气成藏年代学分析不能仅仅停留在单一的方法技术上,应从各油气藏的特点出发,寻找与油气成藏直接相关的产物(新生矿物、蚀变矿物、热扰动矿物和流体包裹体等),采用多技术手段,获得较全面的年代学信息,并结合油气藏地质背景、岩浆和构造活动、地热史和盆地分析等资料,将地球化学技术与地质背景相结合,传统方法与新方法相结合,定性方法与定量方法相结合,综合研究油气成藏年龄。当然,油气藏的定年还需要更多的理论基础,充分理解油气成藏的动力学过程,将实验室研究与地质情况结合对比研究,充分考虑自然界的高温、变性等过程,对实验室数据进行定量比较、评估和修正以适应实际地质条件,并逐步建立完善自然反应过程数据库。

参考文献(References):

- [1] Jin Zhijun, Zhang Yiwei, Wang Jie, *et al.* Accumulation Mechanism and Distribution Pattern of Hydrocarbon[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2003. [金之钧, 张一伟, 王捷, 等. 油气成藏机理与分布规律[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003.]
- [2] Cao S, Glezen W H, Lerche I. Fluid Flow, Hydrocarbon Generation, and Migration: A Quantitative Model of Dynamical Evolution in Sedimentary Basins[C]. Houston, Texas: Offshore Technology Conference, 1986.
- [3] Bhullara A G, Karlsema D A, Backer-Owea K, *et al.* Dating reservoir filling: A case history from the North Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 1999, 16(7): 581-603.
- [4] Wang Feiyu, Jin Zhijun, Lv Xiuxiang, *et al.* Timing of petroleum accumulation: Theory and new methods[J]. Advance in Earth Sciences, 2002, 17(5): 754-762. [王飞宇, 金之钧, 吕修祥, 等. 含油气盆地成藏期分析理论和新方法[J]. 地球科学进展, 2002, 17(5): 754-762.]
- [5] Small J S, Hamilton D L, Habesch S. Experimental simulation of clay precipitation within reservoir sandstones-mechanism of illite formation and controls on morphology[J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1992, 62(3): 520-529.

- [6] Lee M, Aronson J L, Savin S M. K-Ar dating of time of gas emplacement in rotliegendes sandstone, Netherlands [J]. AAPG Bulletin, 1985, 69(9): 1381-1385.
- [7] Pevear D R. Illite and hydrocarbon exploration[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96(7): 3440-3446.
- [8] Kelley S. K-Ar and Ar-Ar dating[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 47(1): 785-818.
- [9] Dong Hailiang, Hall Chris M, Peacor Donald R, *et al.* Mechanisms of Argon retention in clays revealed by laser ^{40}Ar - ^{39}Ar Ar dating[J]. Science, 1995, 267(5196): 355-359.
- [10] Mark D F, Parnell J, Kelley S P, *et al.* Temperature-composition-time(T-X-t) data from authigenic K-feldspar: An integrated methodology for dating fluid flow events[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, 89(1/3): 259-262.
- [11] Liu Dehan, Lu huanzhang, Xiao Xianming, *et al.* The Application of Oil and Gas Inclusions in Oil Explosion and Development[M]. Guangzhou: Guangdong Scientific Press, 2007. [刘德汉, 卢焕章, 肖贤明, 等. 油气包裹体及其在石油勘探和开发中的应用[M]. 广州: 广东科技出版社, 2007.]
- [12] Qiu Huaning. ^{40}Ar - ^{39}Ar Ar technique for dating the fluid inclusions by crushing in vacuum and its developing applications on determining the mineralizing ages of the ore deposits[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1999, 18(2): 71-78. [邱华宁. 流体包裹体 ^{40}Ar - ^{39}Ar 计时技术及其矿床定年应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(2): 71-78.]
- [13] Qiu H N, Wu H Y, Yun J B, *et al.* High-precision ^{40}Ar - ^{39}Ar Ar age of the gas emplacement into the Songliao basin[J]. Geology, 2011, 39(5): 451-454.
- [14] Wu H Y, Yun J B, Feng Z H, *et al.* CO_2 gas emplacement age in the Songliao basin: Insight from volcanic quartz ^{40}Ar - ^{39}Ar Ar stepwise crushing[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(17): 1795-1799.
- [15] Darren F M, John P, Simon P K, *et al.* $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of oil generation and migration at complex continental margins[J]. Geology, 2010, 38(1): 75-78.
- [16] Franck P, Simon C, Thomas J S. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2000, 64(19): 3283-3297.
- [17] Axel G, Armin Z. Zircon formation versus zircon alteration: New insights from combined U-Pb and Lu-Hf in-situ LA-ICP-MS analyses, and consequences for the interpretation of Archean zircon from the central zone of the Limpopo belt[J]. Chemical Geology, 2009, 261(3/4): 230-243.
- [18] Allan M M, Yardley B W D, Forbes L J, *et al.* Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions[J]. American Mineralogist, 2005, 90(11/12): 1767-1775.
- [19] Pettke T, Oberli F, Audetat A, *et al.* Quantification of transient signals in multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Accurate lead isotope ratio determination by laser ablation of individual fluid inclusions[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(3): 475-492.
- [20] Seo J H, Guillong M, Aerts M, *et al.* Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 2011, 284(1/2): 35-44.
- [21] Chen Ling. Rhenium-Osmium Isotope Features of Bitumen from the Majiang Marine Paleo-oil Reservoir in South China: Constraints for Timing of Hydrocarbon Accumulation and Reservoir Destruction[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2010. [陈玲. 华南麻江海相古油藏沥青 Re-Os 同位素特征及其对油藏形成和破坏时代的约束[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010.]
- [22] Zhu B Q, Zhang J L, Tu X L, *et al.* Pb, Sr, and Nd isotopic features in organic matter from China and their implications for petroleum generation and migration[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(15): 2555-2570.
- [23] Selby D, Creaser R A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: An evaluation of organic matter analysis methods[J]. Chemical Geology, 2003, 200(3/4): 225-240.
- [24] Selby D, Creaser R A. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using Rhenium-Osmium isotopes[J]. Science, 2005, 308(5726): 1293-1295.
- [25] Creaser R A, Sannigrahi P, Chacko T, *et al.* Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: A test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, western Canada sedimentary basin[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2002, 66(19): 3441-3452.
- [26] Selby D, Creaser R A, Dewing K, *et al.* Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 235(1-2): 1-15.
- [27] Selby D, Creaser R A, Fowler M G. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007, 71(2): 378-386.
- [28] Finlay A J, Selby D, Osborne M J. Mantle-like fluid interaction with the Miller oil field, UK North Sea: disturbance of oil Re-Os systematics[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2009, 73(13): A378-A378.
- [29] Rooney A D, Selby D, Houzay J P, *et al.* Re-Os geochronology of a Mesoproterozoic sedimentary succession, Taoudeni basin, Mauritania: Implications for basin-wide correlations and Re-Os organic-rich sediments systematics[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 289(3/4): 486-496.
- [30] Creaser R A, Selby D. Re-Os elemental and isotopic systematics in petroleum: A potentially powerful tracer[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 70(18): A116-A116.
- [31] Finlay A J, Selby D, Osborne M J. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: Temporal implications for regional petroleum systems[J]. Geology, 2011, 39(5): 475-478.

- [32] Finlay A J, Selby D, Osborne M J, *et al.* Fault-charged mantle-fluid contamination of United Kingdom North Sea oils; Insights from Re-Os isotopes[J]. *Geology*, 2010, 38(11): 979-982.
- [33] Li Daming, Li qi, Zheng Dewen. Accurate dating and test of K-Ar and Ar-Ar methods[J]. *Seismology and Geology*, 2005, 27(4): 609-614. [李大明, 李齐, 郑德文. K-Ar 和 Ar-Ar 方法的精细测年及其检验[J]. *地震地质*, 2005, 27(4): 609-614.]
- [34] Yan Quanren, Wang Zongqi, Yan Zhen, *et al.* Detailed dating of deformation/metamorphism of shear zones on the scale of orogen and its application[J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(3): 147-156. [闫全人, 王宗起, 闫臻, 等. 构造变形/变质作用的精细测年及其在造山带研究中的应用[J]. *地学前缘*, 2001, 8(3): 147-156.]
- [35] Sun Y M, Guo N Y, Ou G X. Study of hydrocarbon-bearing hot fluid of No. 1 fault zone in Ying-Qiong basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2000, 16(4): 687-694.
- [36] Qiu Huaning, Wu Heyong, Feng Zihui, *et al.* The puzzlement and feasibility in determining emplacement ages of oil/gas reservoirs by ^{40}Ar - ^{39}Ar techniques[J]. *Geochimica*, 2009, 38(4): 405-411. [邱华宁, 吴河勇, 冯子辉, 等. 油气成藏 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年难题与可行性分析[J]. *地球化学*, 2009, 38(4): 405-411.]
- [37] Yun J B, Shi H S, Zhu J Z, *et al.* Dating petroleum emplacement by illite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser stepwise heating[J]. *AAPG Bulletin*, 2010, 94(6): 759-771.
- [38] Wang Feiyu, Hao Shisheng, Lei Jiajin. The isotopic dating of authigenic illite and timing of hydrocarbon fluid emplacement in sandstone reservoir[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1998, 29(2): 40-44. [王飞宇, 郝石生, 雷加锦. 砂岩储层中自生伊利石定年分析油气藏形成期[J]. *石油学报*, 1998, 29(2): 40-44.]
- [39] Renne Paul R, Mundil Roland, Balco Greg, *et al.* Joint determination of ^{40}K decay constants and $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(18): 5349-5367.
- [40] Ma Anlai, Zhang Shuichang, Zhang Dajiang, *et al.* New advancement in study of reservoiring period[J]. *Oil & Gas Geology*, 2005, 26(3): 271-276. [马安来, 张水昌, 张大江, 等. 油气成藏期研究新进展[J]. *石油与天然气地质*, 2005, 26(3): 271-276.]
- [41] Chi G, Lavoie D, Bertrand R. Regional-scale variation of characteristics of hydrocarbon fluid inclusions and thermal conditions along the Paleozoic Laurentian continental margin in eastern Quebec, Canada[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2000, 48(3): 193-211.
- [42] Darren F M, John P, Simon P K, *et al.* Dating of multistage fluid flow in sandstones[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2048-2051.
- [43] Rudnick R L, Eggins S M, McDonough W F. The composition of peridotites and their minerals: A laser-ablation ICP-MS study[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 154(1/4): 53-71.
- [44] Krüger Yves, Rikaa Jaro, Frenza Martin, *et al.* Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: Three-dimensional imaging and determination of inclusion volume in quartz using second harmonic generation microscopy[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 253(3/4): 359-368.
- [45] Pisonero Jorge, Günther Detlef. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Fundamentals and capabilities for depth profiling analysis[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2008, 27(6): 609-623.
- [46] Pettke Thomas, Oberli Felix, Audétat Andreas, *et al.* Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 44: 10-38.
- [47] Prince C I, Kosler J, Vance D, *et al.* Comparison of laser ablation ICP-MS and isotope dilution REE analyses - implications for Sm-Nd garnet geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2000, 168(3/4): 255-274.
- [48] Guillong M, Latkoczy C, Seo J H, *et al.* Determination of sulfur in fluid inclusions by laser ablation ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(12): 1581-1589.
- [49] Creaser R A, Selby D, Kendall B S. High-precision Re-Os shale geochronology[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(10): A320-A320.
- [50] Kendall Brian, Creaser Robert A, Selby David. ^{187}Re - ^{187}Os geochronology of Precambrian organic-rich sedimentary rocks[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 2009, 326: 85-107.
- [51] Kendall B S, Creaser R A, Ross G M, *et al.* Constraints on the timing of Marinoan "Snowball Earth" glaciation by $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in western Canada[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(3/4): 729-740.
- [52] Selby D, Kendall B, Creaser R A. ^{187}Re decay constant accuracy and black shale Re-Os geochronology[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): A569-A569.
- [53] Jin Xindi, Li Wenjun, Wu Huaying, *et al.* Development of Re-Os isotope dating analytical technique and determination know-how on ICP-MS precise dating for molybdenite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 26(5): 1617-1624. [靳新娣, 李文君, 吴华英, 等. Re-Os 同位素定年方法进展及 ICP-MS 精确定年测试关键技术[J]. *岩石学报*, 2010, 26(5): 1617-1624.]
- [54] Jin X D, Du A D, Li W J, *et al.* A new modification of the sample introduction system for Os isotope ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(6): 1245-1252.
- [55] Wang Feiyu, He Ping, Zhang Shuichang, *et al.* The K-Ar isotope dating of authigenic illites and timing of hydrocarbon fluid emplacement in sandstone reservoir[J]. *Geological Review*, 1997, 43(5): 540-546. [王飞宇, 何萍, 张水昌, 等. 利用自生伊利石 K-Ar 定年分析烃类进入储集层的时间[J]. *地质论评*,

- 1997,43(5):540-546.]
- [56] Liu Guangdi, Zhang Houfu. Petroleum Geology[M]. 4th. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009. [柳广弟, 张厚福. 石油地质学[M]. 第四版. 北京: 石油工业出版社, 2009.]
- [57] Darby D, Wilkinson M, Fallick A E, *et al.* Illite dates record deep fluid movements in petroleum basins[J]. Petroleum Geoscience, 1997, 3(2): 133-140.
- [58] Renne P R, Swisher C C, Deino A L, *et al.* Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating [J]. Chemical Geology, 1998, 145(1-2): 117-152.
- [59] Hamilton P J, Kelley S, Fallick A E. K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs[J]. Clay minerals, 1989, 24(2): 215-231.
- [60] Cheng B H, Wang J Y, Xiong L P. Fluid inclusion: a tracer of hydrocarbon and thermal fluid migration in Yingqiong basin [J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16(4): 695-699.
- [61] Cao Qing, Liu Yiqun. Application of fluid inclusion to study of petroleum migration in Santanghu basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(9): 2309-2314.
- [62] Schubert Felix, Diamond Larry W, Toth Tivadar M. Fluid-inclusion evidence of petroleum migration through a buried metamorphic dome in the Pannonian basin, Hungary [J]. Chemical Geology, 2007, 244(3/4): 357-381.
- [63] Conliffe J, Blamey N F, Feely M, *et al.* Hydrocarbon migration in the Porcupine basin, offshore Ireland: Evidence from fluid inclusion studies [J]. Petroleum Geoscience, 2010, 16(1): 67-76.
- [64] Li Chao, Qu Wenjun, Wang Denghong, *et al.* Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic rich samples [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2010, 29(7): 421-430. [李超, 屈文俊, 王登红, 等. 富有机质地质样品 Re-Os 同位素体系研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(7): 421-430.]
- [65] Li Jianhua, Fan Bojiang, Geng Hui. Analysis methods and progresses of dating of hydrocarbon accumulation[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(22): 106-111. [李建华, 范柏江, 耿辉. 油气成藏期研究方法和进展[J]. 科技导报, 2010, 28(22): 106-111.]

How to Achieve the Precise Dating of Hydrocarbon Accumulation

WANG Hua-jian^{1,2}, ZHANG Shui-chang^{1,2}, WANG Xiao-mei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Beijing 100083, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: With the further development of “precise exploration” of oil and gas reservoirs, accurate dating of hydrocarbon accumulation is increasingly becoming a necessity. Most of the methods used to achieve the precise dating were through the radioisotope systems, such as K-Ar, ^{40}Ar - ^{39}Ar or Re-Os. Due to different samples, it includes the dating of diagenetic minerals related with the hydrocarbon migration, the dating of organic matters in the reservoir of oil or gas, and the dating of inclusions of oil or gas. However, for the imperfect or faulty of these dating methods in principle or experimental methodology, the accuracy and precision are still lack in the actual exploration work. Furthermore, the interpretations of geological events are still full of speculation and uncertainty. On the proposition of how to achieve the precise dating of hydrocarbon accumulation, we still need to improve the theoretic research and experimental analysis techniques to give much more reasonable explanation. Therefore, the geochronology analysis of hydrocarbon accumulation should not just stay on the single technology. We should combine the characteristics of each oil or gas reservoirs, search the direct products related to hydrocarbon accumulation, to obtain more comprehensive chronological information using multi-technology means.

Key words: Hydrocarbon accumulation; Isotope dating; Potassium-Argon; Argon-Argon; Rhenium-Osmium