

https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.007



流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术与应用

邱华宁, 白秀娟

中国地质大学构造与油气资源教育部重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 同位素地质年代学的各种定年方法都有其特定的测定对象(矿物或全岩)和适用范围,致使许多金属矿床难以进行年龄测定.为解决此难题,建立了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年方法,经过 30 年的探索发展和不断改进完善,已广泛应用于热液矿床、变质岩和石英脉的形成年龄测定,甚至成功应用于松辽盆地深层天然气成藏年龄研究.在详细介绍流体包裹体提取技术和气体纯化技术的基础上,着重总结我们团队运用流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术在热液矿床和天然气藏形成年龄研究方面取得的重要成果,以及气体混合线的概念及其年龄意义.

关键词: ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年;流体包裹体;成矿年龄;油气成藏年龄.

中图分类号: P597.3

文章编号: 1000-2383(2019)03-0685-13

收稿日期: 2019-01-16

Fluid Inclusion ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating Technique and Its Applications

Qiu Huaning, Bai Xiujuan

Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Various isotope geochronometers have their specific dating objects (minerals or whole rocks) and age ranges. It is difficult to date the ages of hydrothermal deposits. To solve this problem, the ⁴⁰Ar/³⁹Ar progressive crushing technique to date the ages of fluid inclusions is established. This technique has been improved and developed for thirty years, widely applied to determine the forming ages of hydrothermal deposits, metamorphic rocks and quartz veins, as well as the natural gas fields in deep Songliao Basin. In this article, the experimental techniques of fluid inclusion extraction and gas purification are introduced in detail, followed by the important applications in hydrothermal deposits and gas/oil fields as illustrations of ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating by the stepwise crushing technique. The gas-mixing patterns yielded by crushing are also discussed.

Key words: ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating; fluid inclusion; mineralization age; petroleum accumulation age.

1 原理

⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术自 20 世纪 60 年代中叶建立以来,已广泛应用于测定各种矿物岩石的年龄,探讨区域性乃至全球性的重要地质事件,成为国际地质年表的一种钉子定年方法。⁴⁰Ar/³⁹Ar 法采用快中子活化技术使待测样品和已知年龄的标准样品中的³⁹K 转化为³⁹Ar,利用惰性气体质谱仪直接测定

辐照样品的 Ar 同位素组成.根据标准样品⁴⁰Ar/³⁹Ar 比值计算辐照参数 J 值:

$$J = \frac{e^{\lambda t_{rs}} - 1}{(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})_{rs}}$$

式中下标 rs 表示参考标样.根据每支辐照管内标样 J 值与位置拟合曲线,计算该管内每个样品对应的 J 值.样品年龄计算公式:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + J \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{39}\text{Ar}} \right)$$

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41630315,91128203,41688103).

作者简介: 邱华宁(1963-),男,教授,博士,主要从事⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术与应用研究. ORCID:0000-0002-4971-3664.

E-mail: huaningqiu@cug.edu.cn

引用格式: 邱华宁,白秀娟,2019.流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术与应用.地球科学,44(3): 685-697.

$^{40}\text{Ar}^*$ 原意为样品的放射性成因 ^{40}Ar , 在数据处理时通常以现代空气氩比值 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 298.56$ (Lee *et al.*, 2006) 扣除非放射性成因 ^{40}Ar , 即 $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_m - 298.56 \times ^{36}\text{Ar}_m$. 如果样品含过剩 $^{40}\text{Ar}_E$, $^{40}\text{Ar}^*$ 则包含了原位 ^{40}K 衰变产生的放射性成因 $^{40}\text{Ar}_R$ 和捕获的过剩 $^{40}\text{Ar}_E$. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 正、反等时线法通常可以识别样品含过剩 $^{40}\text{Ar}_E$, 得到捕获氩初始比值 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)₀ (简称为 I_0), 采用 I_0 可以排除过剩 $^{40}\text{Ar}_E$ 的干扰, 即 $^{40}\text{Ar}_R = ^{40}\text{Ar}_m - I_0 \times ^{36}\text{Ar}_m$, 获得样品的真实年龄.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法无需化学处理, 减少了污染源. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法只需测定中子活化标样和样品的 Ar 同位素比值, 即可获得研究样品的年龄. 采用分阶段提取技术(如电炉或激光阶段加热), 1 份中子活化样品即可获得年龄谱、正等时线和反等时线, 坪年龄和等时线年龄两者可以互相验证. 现代惰性气体质谱仪能够精确测定样品中微量的 Ar, 故而 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法具有高精度定年的特点, 这使得微量钾矿物和流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年成为可能.

由于缺乏合适的测定矿物, 许多金属矿床(如金铜铅锌矿床)成矿年龄难以采用传统的同位素年代学方法进行测定(魏俊浩等, 2003; 薛春纪等, 2003), 油气成藏年龄测定难度更大(陈红汉, 2007). 成矿热液含有一定量的钾, 矿石和脉石矿物结晶时捕获一些成矿流体形成原生包裹体. 在石油和天然气成藏过程中, 伴随的热液被周围储层岩石矿物和新生矿物所捕获, 前者形成次生包裹体, 后者为原生包裹体. 这些成矿成藏过程中形成的流体包裹体, 成为本文 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 成矿成藏年龄研究的测试对象.

Kelley *et al.* (1986) 在 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法创始人 G. Turner 教授指导下, 首先进行流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的可能性探索. 与此不谋而合, 邱华宁于 1985 年提出开展流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的设想, 设计了超高真空流体包裹体提取装置, 先后成功地测定了滇西泸水钨锡矿床(Qiu *et al.*, 1994)、滇西上芒岗金矿床(邱华宁等, 1994)和滇中东川铜矿床(邱华宁等, 1998, 2000)的石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄, 从而确定了这些矿床的成矿年龄.

样品中原生包裹体和次生包裹体赋存状态不同, 次生流体包裹体与主矿物不是同时形成的, 是主矿物形成之后沿着主矿物的裂隙进入的热液, 在重结晶过程中捕获的包裹体, 常沿裂隙分布; 原生包裹体与主矿物是同时形成的, 常沿矿物的生长环带分

布或孤立分布于矿物内部. 流体包裹体定年中, 消除次生包裹体的影响是非常关键的, 因而提取流体包裹体的装置非常重要.

样品在中子活化过程中, 除了 $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$ 主要核反应外, 还有干扰核反应 $^{40}\text{Ca}(n, \alpha)^{37}\text{Ar}$ 和 $^{37}\text{Cl}(n, \gamma)^{38}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} ^{38}\text{Ar}$, 利用这些核反应还可以进行 $^{39}\text{Ar}_K - ^{38}\text{Ar}_{Cl} - ^{40}\text{Ar}$ (即对应于 K-Cl-Ar) 比值相关图解分析, 并可获得样品的年龄, 这是有效的获得年龄的辅助方法(Qiu, 1996; Qiu *et al.*, 2002; Jiang *et al.*, 2012; Bai *et al.*, 2013).

2 实验装置与实验流程

2.1 真空击碎提取装置

邱华宁等多次对流体包裹体提取装置进行了改进, 图 1 为当前最新装置示意图. 2000 年在荷兰自由大学首次改进, 采用数控车床精密加工碎样管底部和磁性钢杆头部半球形曲面, 改进后的提取装置能够有效地提取 50 mg 样品颗粒的流体包裹体, 进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年(Qiu and Wijbrans, 2006); 2004 年和 2008 年两次改进, 缩小了碎样管和磁性钢杆的尺寸(Qiu and Jiang, 2007; Qiu *et al.*, 2011); 2011 年则实现了侧向水平敲击自动化, 随着仪器控制测量软件的升级, 实现了流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验流程全自动化.

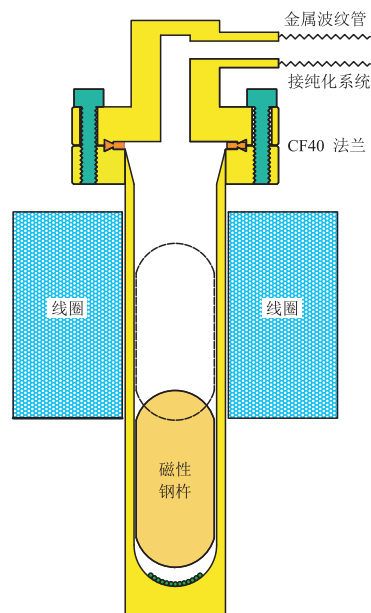


图 1 流体包裹体提取装置示意图

Fig.1 Diagram showing a crusher to extract fluid inclusions

流体包裹体提取装置由无磁不锈钢碎样管、磁性钢杵和外置线圈组成,碎样管采用CF40法兰密封,通过1/4VCR接头金属波纹管与纯化系统连接(图1)。在真空击碎实验时,从CF40法兰接口处将样品和磁性钢杵依次放入碎样管中,当外置线圈通电时,碎样管中的磁性钢杵被吸起,断电时钢杵自由落下破碎样品释放流体包裹体。磁性钢杵被吸起高度为40~50 mm,敲击频率为可调节的,通常设置为120次/分钟。为了使样品尽可能均匀破碎,在破碎样品的同时辅以侧向水平敲击碎样管下端,使颗粒震动到碎样管底部中央位置。最新装置尺寸如下:碎样管总长160 mm,外径 $\phi 36$ mm,内径 $\phi 28$ mm,碎样管底部呈凹球形;磁性钢杵由3Cr13型钢材制作,重218 g,两端均为半球形。通过对敲击10 245次的石英粉末进行粒度分析,粒度分布为: $>4 \mu\text{m}$ 占比12%、 $4\sim 3 \mu\text{m}$ 占比31%、 $3\sim 2 \mu\text{m}$ 占比31%、 $2\sim 1 \mu\text{m}$ 占比20%和 $<1 \mu\text{m}$ 占比6%,甚至 <50 nm;由此可见,我们研制的流体包裹体提取装置能够有效地提取绝大部分 $>1 \mu\text{m}$ 的流体包裹体(Bai *et al.*, 2013)。

2.2 气体纯化装置

流体包裹体释出大量水分,必须首先经过低温冷阱($\sim 40^\circ\text{C}$)除去水分等杂质,然后再经2个冷、热($\sim 400^\circ\text{C}$)SAES ST101纯化泵(如NP10)纯化;大部分样品经过这样的纯化处理,即可获得合乎要求的惰性气体,送入质谱计进行Ar同位素分析,得到流体包裹体的⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄。若纯化效果欠佳,可开启“有机杂质纯化系统”进一步纯化,下面简单介绍这套“有机杂质纯化系统”。

矿物岩石样品经过激光加热或真空击碎等方法提取的气体,除稀有气体外还有各种活性气体,在⁴⁰Ar/³⁹Ar定年中必须先除去活性气体获得纯净的稀有气体,才能送入质谱计进行同位素分析。在成藏成矿过程中,有机质可能被捕获在流体包裹体、矿物微裂隙和矿物缺陷中,常规纯化系统无法完全去除杂质气体,残余的有机杂质气体经质谱计电离形成有机碎片,有些有机碎片质荷比与Ar同位素相当,不但影响Ar同位素分析测试,还使仪器系统的本底升高,甚至污染仪器。为了开展油气成藏⁴⁰Ar/³⁹Ar年代学研究工作,我们特别研制了一套新的“有机杂质纯化系统”^①(图2),这套系统能有效除去油气田储层样品中的有机杂质气体,在珠江口盆地(邱华宁等, 2009; 施和生等, 2009; 云建兵等, 2009; Yun

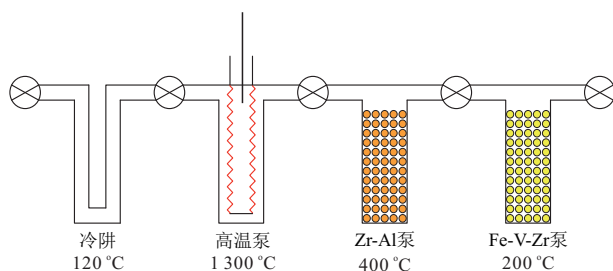


图2 有机杂质纯化系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of organic gas purification system

据 He *et al.* (2015)和邱华宁(2015)

et al., 2010a)和松辽盆地(Yun *et al.*, 2010b; 吴河勇等, 2010; Qiu *et al.*, 2011; 付丽等, 2011)油气成藏⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄研究中发挥了重要作用。有机杂质纯化系统是由多个可循环使用纯化装置组合而成,详细工作流程如下:气体经过 $-100\sim -120^\circ\text{C}$ 超低温冷阱,保持8 min,吸附绝大部分大分子有机气体;然后送入高温泵,使有机气体裂解,与高纯氧化剂反应生成 CO_2 和 H_2O ,生成物被冷阱吸附;气体再经过装有大量纯化剂的Zr-Al和Fe-V-Zr纯化泵进行纯化,必要时可使用活性炭进一步吸附杂质气体,获得较纯净的稀有气体供质谱仪进行Ar同位素分析。实验后对各个部件加热去气,恢复纯化能力,使整个系统保持低本底状态,加热去气温度如下:冷阱 450°C ,Zr-Al泵 800°C ,Fe-V-Zr泵 500°C (He *et al.*, 2015)。

3 流体包裹体定年应用实例

流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年技术经过30年的实践、技术改进和理论发展,成功应用于热液矿床(Qiu and Dai, 1989; Turner and Bannon, 1992; Kendrick *et al.*, 2006a, 2006b; Bai *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015; 王敏等, 2015, 2016; 蔡明海等, 2016; Bai *et al.*, 2018; Shi *et al.*, 2018)、超高压变质榴辉岩(Qiu and Wijbrans, 2006, 2008; Qiu *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2018),以及油气藏(Yun *et al.*, 2010b; Liu *et al.*, 2011; Qiu *et al.*, 2011)的年龄测定。

3.1 热液矿床定年

Kelley *et al.* (1986)首次采用真空击碎技术提取流体包裹体,尝试对钨矿床中石英流体包裹体进行⁴⁰Ar/³⁹Ar定年,但因含过剩氩次生包裹体的干扰,以及击碎程度(5个阶段 \times 50次击碎)未能使微

①邱华宁, 2015.有机杂质纯化装置和纯化方法.中华人民共和国国家知识产权局, ZL201310082553.1.

米级原生包裹体释放等原因,首次试验没有获得原生包裹体的年龄。Qiu and Dai(1989)采用类似的真空击碎技术提取流体包裹体,对滇西泸水钨锡矿床中石英进行⁴⁰Ar/³⁹Ar定年测试,获得了1条⁴⁰Ar/³⁹Ar等时线,等时线年龄与共生白云母年龄一致,从此建立了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年技术,为解决成矿年龄测定难题开辟了崭新的途径。随后继续测定了腾冲上芒岗金矿床和东川铜矿床等一系列矿床的成矿年龄(Qiu,1996; Qiu *et al.*, 2002)。这些样品在

MM-1200 质谱仪上完成,由于电子部件老化、仪器稳定性欠佳且仅有法拉第杯测量,故分析误差较大。

3.1.1 矿石矿物流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年 最值得信赖的矿床成矿年龄来自矿石矿物直接定年。虽然最近20多年来辉钼矿Re-Os定年技术已得到迅速发展且非常成熟可靠,但是,没有辉钼矿的金、铜和铅锌等金属硫化物矿床定年仍然是一大难题。闪锌矿是透明一半透明硫化物,在普通透光显微镜下即可观察其流体包裹体特征(图3a、3b)。Qiu and

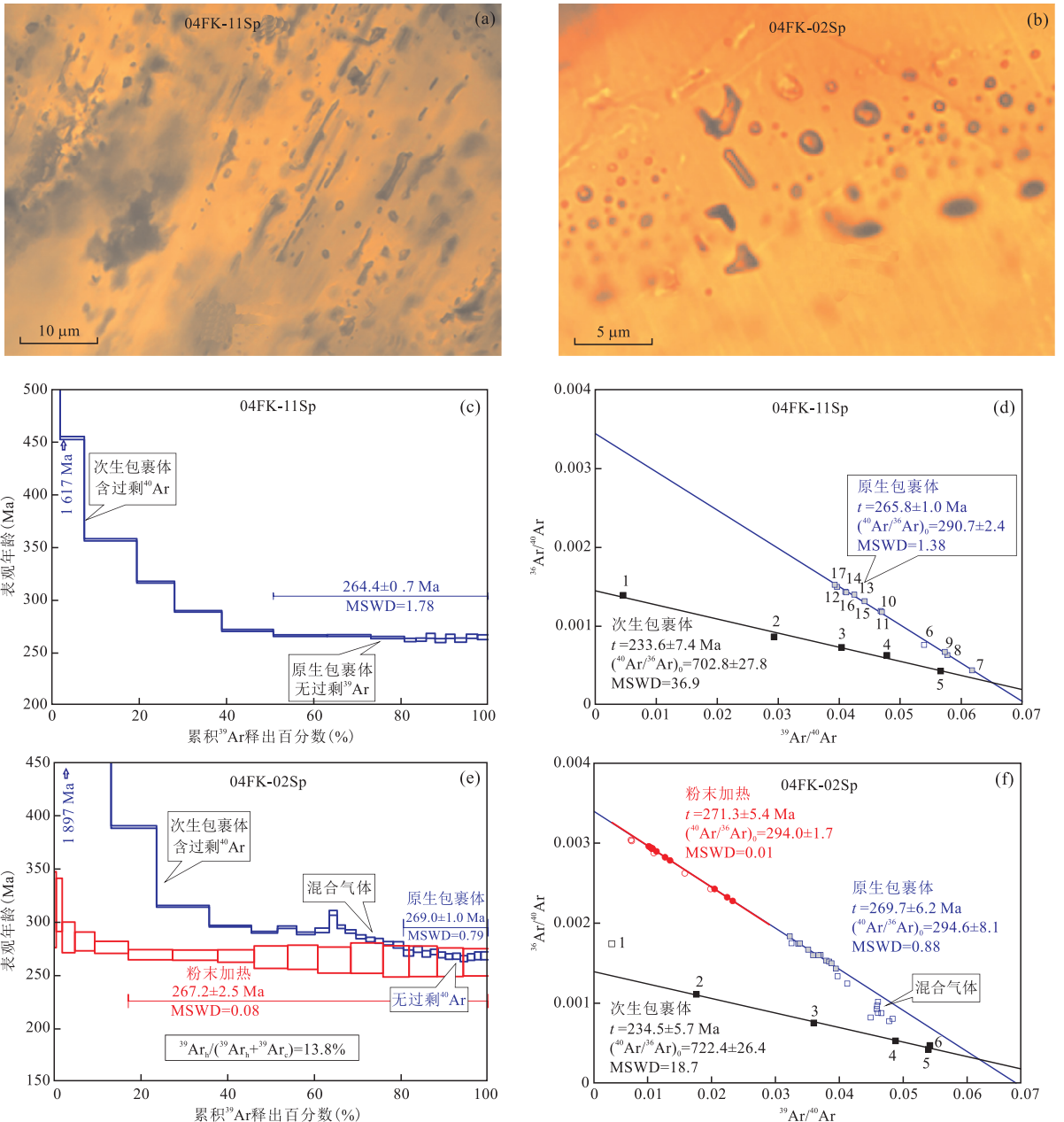


图3 闪锌矿流体包裹体、⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄谱与等时线(1σ)

Fig.3 Fluid inclusions, ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectra and inverse isochrons of two sphalerite samples by progressive crushing 据 Qiu and Jiang(2007)

Jiang(2007)首先开展了闪锌矿流体包裹体直接定年研究,成功获得了粤北凡口超大型铅锌矿床的成矿年龄,并对部分闪锌矿样品的真空击碎粉末进一步进行了⁴⁰Ar/³⁹Ar 阶段加热分析,获得了与原生包裹体年龄一致的闪锌矿中包含的微晶钾矿物的年龄(图 3).这是首次在同一样品中同时获得次生、原生包裹体两者的⁴⁰Ar/³⁹Ar 等时线年龄,且被 K-Cl-Ar 相关图解得到的年龄结果所证实(Jiang *et al.*, 2012).真空击碎和阶段加热得到截然不同的 K/Cl 比值,表明气体来源不同,真空击碎气体主要来自于包裹体,而加热释放的气体来自于微晶钾矿物.

白秀娟等将流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年技术应用于钨锡矿床主要矿石矿物锡石和黑钨矿,并与共生富钾白云母进行⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年对比研究,成功地测定了锡石和黑钨矿这两种矿石矿物的流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄,拓宽了⁴⁰Ar/³⁹Ar 真空击碎定年技术的测试矿物(白秀娟等, 2011; Bai *et al.*, 2013; 王敏等, 2015).锡石、黑钨矿、石英和白云母

等矿石共生矿物,获得了非常一致的⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄结果且与前人报道的年龄数据相吻合,且可以根据 K-Cl-Ar 相关图解获得原生、次生包裹体的年龄(图 4);这一研究结果充分证实了非钾矿物流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年是可行的,夯实了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年的理论基础,为牢固建立流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年理论提供了有力的科学依据.

必须指出,硫化物闪锌矿、黑钨矿和锡石等矿石矿物经快中子辐照后,均转化为具有较强放射性的物质,不利于进行近距离操作,且硫化物将会腐蚀金属阀门、法兰和电子倍增器等铜质部件,对仪器造成不可逆转的损害.我们的研究表明,脉石矿物石英是非常好的⁴⁰Ar/³⁹Ar 流体包裹体定年对象,其原生包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄代表了成矿年龄.

3.1.2 脉石矿物流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年 石英是热液矿床最常见的矿物,分布广泛且多与热液成矿作用密切相关.石英作为流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年的对象,具有很多优点:易于获得和挑选单矿物;

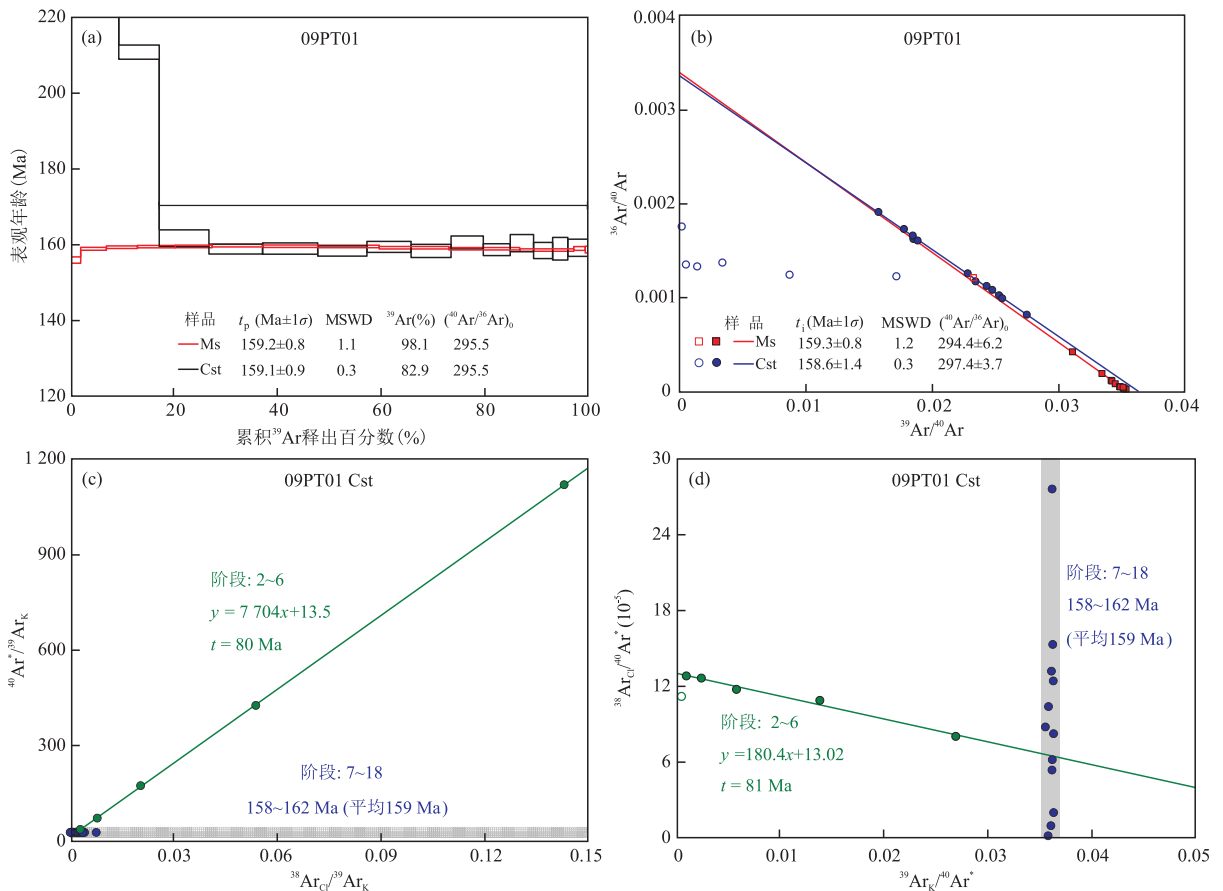


图 4 漂塘钨矿 09PT01 白云母(Ms)和锡石(Cst)⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄谱、等时线和 K-Cl-Ar 相关图解

Fig.4 ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectra, inverse isochrons and K-Cl-Ar correlations for a muscovite and a cassiterite

据 Bai *et al.* (2013)

石英是透明矿物,便于进行流体包裹体显微观察、测温(均一温度和冰点温度)和计算盐度;抗风化抗蚀变能力强,能很好地保持流体包裹体的封闭性;经中子活化后放射性剂量低,易于操作和处理实验后的粉末(邱华宁, 1999). Qiu and Dai(1989)采用真空击碎技术提取流体包裹体,对滇西泸水钨锡矿床中石英进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年测试,首次成功测定了热液矿床石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄.经过 30 年的不断努力,石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术已经得到了很好的发展,成功应用于钨锡矿床、铜矿床和金矿床等成矿年龄测定.

王敏等(2016)对南岭柿竹园多金属矿床中共生的石英和白云母,以及钾长石脉进行了 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析对比研究,石英原生流体包裹体年龄 $152.3 \pm 1.0 \text{ Ma}$ 与共生白云母年龄 $153.7 \pm 0.9 \text{ Ma}$ 一致,代表了柿竹园多金属矿床的形成年龄.钾长石激光加热加温阶段坪年龄为 $100.3 \pm 0.5 \text{ Ma}$,石英次生流体包裹体根据 K-Cl-Ar 的相关性得到 $\sim 100 \text{ Ma}$ 的年龄信息,与钾长石脉年龄一致,晚于石英原生包裹体年龄,指示了成矿后一期流体活动. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定结果与野外观察的钾长石脉切穿网脉状云英岩相符.钾长石低温阶段得到 $91.1 \pm 0.5 \text{ Ma}$ 的年龄信息,记录了钾长石形成后裂隙中捕获流体的年龄信息.柿竹园多金属矿床 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年表明含矿石英脉形成后可能受到至少 2 次后期流体活动的影响,尽管如此,石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年仍然给出可信的原生包裹体年龄信息,表明石英原生流体包裹体具有很强的封闭性,是进行年代学研究和物质

组分研究的良好对象(王敏等,2016).

3.2 油气藏定年

与油气成藏作用伴生的矿物主要有方解石、石膏、白云石等碳酸盐矿物和少量石英、黄铁矿等,这些矿物均不满足传统同位素年代学方法(如 U-Pb 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 和 K-Ar 法等)年龄测定技术的要求.由于油气本身不是封闭体系,而且缺乏与油气伴生且适合于同位素定年方法的矿物生成,油气成藏期的准确测定是石油地质学 and 同位素地质年代学共同面临的重大科学难题.

油气在运移成藏的过程中很容易被捕获、封闭于成岩矿物晶格缺陷或愈合裂隙中形成油气包裹体.石英是许多储层中普遍存在的透明矿物,且易捕获包裹体,利于包裹体的观察和测试.中酸性火山岩储层的石英和成藏期新生石英脉,成为流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 成藏年龄研究的最有利的测试对象,这是因为岩浆岩石英没有原生盐水包裹体,其含烃盐水包裹体是在油气成藏过程中形成的、沿微裂隙分布的次生包裹体(图 5).而砂岩储层的石英来源非常复杂,除油气成藏过程中形成的油气包裹体外,还有其母岩原有的原生和次生包裹体,加之石英砂岩的长石连晶,使得油气包裹体 K 所占比例微不足道,因而对石英砂岩的石英流体包裹体进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的可能性很小,除非含烃盐水包裹体占绝对优势.砂岩储层油气成藏年龄测定主要依赖自生钾长石激光显微探针 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年(Mark *et al.*, 2010)和自生伊利石 K-Ar($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$)法定年(张有瑜等,2001; Yun *et al.*, 2010a).

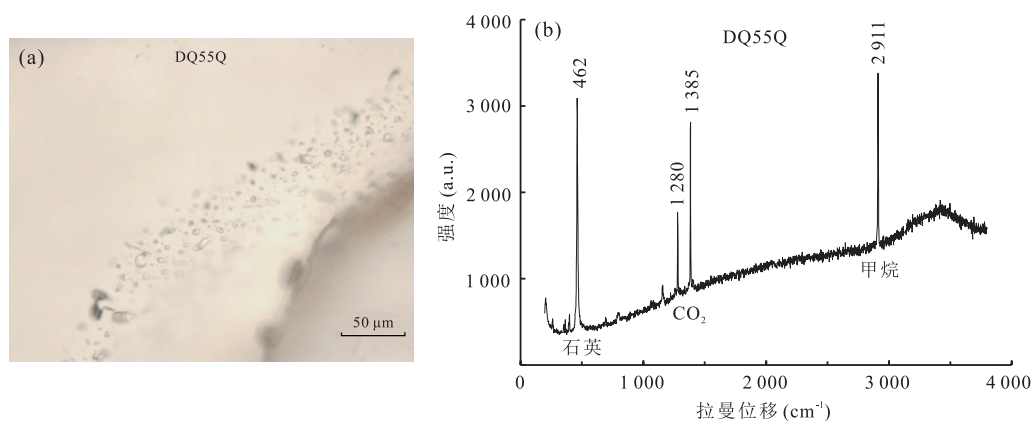


图 5 松辽盆地深层营城组火山岩石英中含烃盐水包裹体及其激光拉曼分析

Fig.5 Secondary fluid inclusions and Raman spectrum of volcanic quartz, Songliao Basin

据吴河勇等(2010).图 a 显示含烃盐水包裹体沿微裂隙分布的次生包裹体;图 b 中激光拉曼分析呈现非常明显的甲烷峰,表明这些次生包裹体是天然气藏形成过程中捕获的

我们团队将石英流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年技术,应用于松辽盆地徐家围子火山岩储层中的CO₂和CH₄天然气藏成藏年龄研究(吴河勇等, 2010; Yun *et al.*, 2010b; Qiu *et al.*, 2011).松辽盆地是我国大型的陆相含油气盆地,盆地深层火山岩储层中蕴藏着丰富的烷烃天然气藏,还有产出具有工业价值的CO₂、He、N₂、H₂等非烃类天然气资源.云建兵和邱华宁对松辽盆地徐家围子断陷中南部天然气藏和徐家围子断陷昌德东地区CO₂气藏中的石英进行了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年.徐家围子断陷中南部深层火山岩储层发育大量的包裹体,根据成因可分为原生和次生包裹体.原生包裹体主要是火山岩冷却结晶时形成的熔融包裹体.次生包裹体常沿裂隙分布,有时可见几组包裹体交叉分布,激光拉曼光谱分析测试表明气相组分主要为CH₄,表明这些次生包裹体与天然气藏具有内在成因联系,因此次生天然气包裹体的年龄可以代表CH₄天然气成藏期.徐家围子断陷昌德东地区CO₂气藏储层中沿石英裂缝发育有大量的次生包裹体,激光拉曼分析表明次生包裹体含有CO₂和CH₄,CO₂峰强度很高,说明这些次生包裹体与CO₂气藏的成因具有内在联系,因此次生包裹体的年龄可以代表CO₂天然气成藏期.松辽盆地徐家围子断陷火山岩储层石英次生包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年得到了逐渐下降的阶梯型年龄谱,实验的最后阶段获得了平坦的年龄坪和高度线性相关的等时线,坪年龄和等时线年龄一致,代表了成藏年龄.石英流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年结果表明松辽盆地徐家围子断陷CO₂气藏成藏期为~78 Ma(图6)(吴河勇等, 2010; Yun *et al.*,

2010b),CH₄天然气主要成藏期为~42 Ma(Qiu *et al.*, 2011),证实了石英流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年技术适用于研究火山岩储层的天然气成藏年龄,开辟了崭新的油气成藏年龄测定技术.松辽盆地天然气成藏年代学研究,有助于全面了解松辽盆地油气藏成藏过程,为松辽盆地资源评价和地质勘探提供同位素年代学依据.

Liu *et al.*(2011)利用流体包裹体定年技术对中扬子地块南缘(江南—雪峰隆起北缘)半坑古油藏断裂内沥青伴生的石英脉进行了真空击碎⁴⁰Ar/³⁹Ar定年,获得了两条截然不同的、线性相关均良好的反等时线并对应两个年龄坪,两期年龄分别对应~228 Ma的原生包裹体和~149 Ma的次生包裹体,代表了两期不同性质的流体行为(图7).古油藏断裂带内沥青及伴生的石英脉体是构造作用和成藏及改造作用过程中的一体化产物,与构造作用和烃类运聚有着非常严格的响应关系,可以约束多期复杂构造作用下油气成藏、改造和破坏的时间,据此将半坑古油藏成藏演化过程划分为晚印支期(~228 Ma)原生油气藏形成阶段和早燕山期(~149 Ma)油气藏改造阶段.研究重建了多期复杂构造作用控制下的中扬子地块南缘(江南—雪峰隆起北缘)巨型油气成藏带内油气聚集与改造/破坏的年代学格架,是江南—雪峰隆起北缘特殊大陆构造属性对海相油气巨量富集与改造/破坏的控制作用在时间链条上的体现,充分展示了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年技术在油气成藏年代学方面,特别是在中国南方地层时代老、烃类演化程度高、多旋回构造作用背景下的海相油气成藏地区应用的可行性与

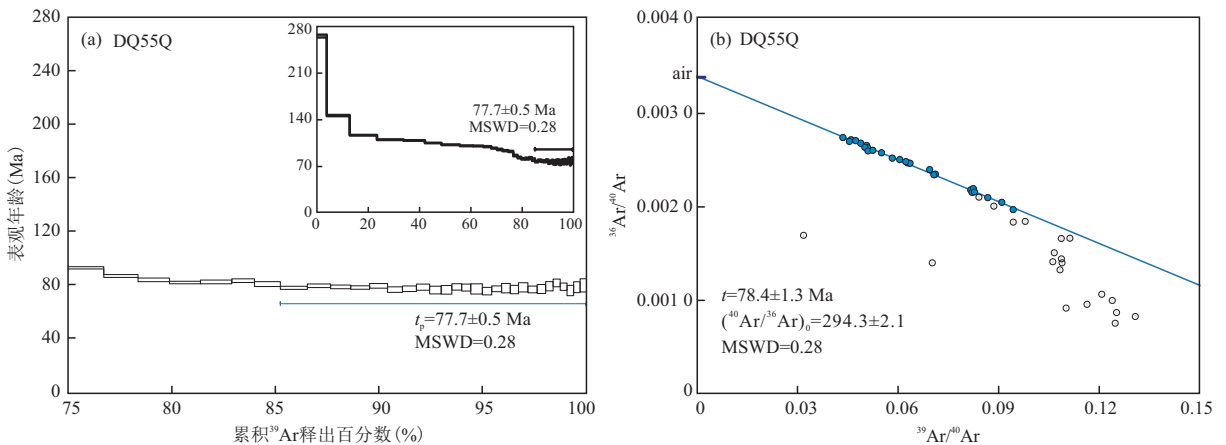


图 6 松辽盆地深层CO₂气藏石英流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄谱和等时线(1σ)

Fig.6 Age spectrum and inverse isochron of quartz DQ55Q from CO₂ reservoir, Songliao Basin

据吴河勇等(2010)

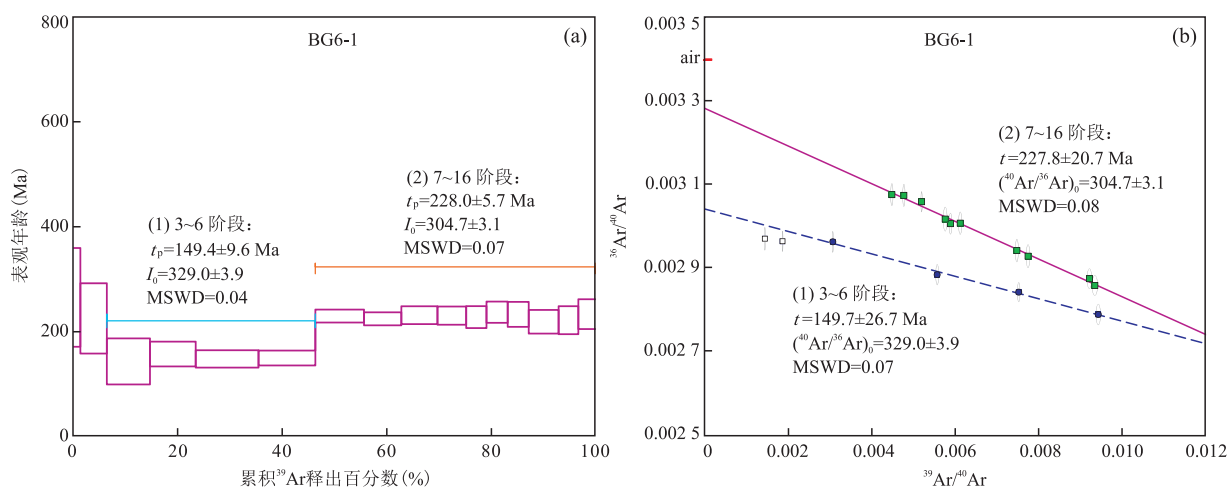


图 7 半坑古油藏断裂带内沥青伴生石英阶段击碎分析⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄谱与等时线(1 σ)

Fig.7 Age spectrum and inverse isochron of a quartz from the Bankeng paleo-reservoir, middle Yangtze Block
据 Liu *et al.* (2011).以对应的等时线初始值分段扣除非放射性成因⁴⁰Ar 计算表观年龄

良好前景。

最近几年,方解石等碳酸盐矿物 U-Pb 定年成功的例子时有报道 (Roberts and Walker, 2016; Yehudai *et al.*, 2017; Beaudoin *et al.*, 2018; Godeau *et al.*, 2018; Pisapia *et al.*, 2018),有望应用于油气成藏年代学研究并取得突破。

4 释气模式

碎样钢杵 218 g,头部为直径 28 mm 的半球形。钢杵提升 50 mm 后自由落下(图 1),其撞击压强为 0.106 kgf/cm² (10.4 kPa)。在这种轻轻的撞击下,矿物颗粒最容易沿着愈合的微裂隙面破裂,释放出次生包裹体。随着实验进行,矿物粒度越来越小,原生包裹体将由大至小的趋势逐步释放,最后实验阶段释放数目众多的微小原生包裹体(如 < 3 μm)。若粉末粒度小于 1 μm ,甚至达到 $n \times 10$ nm,一些含 K 矿物微晶的贡献将越来越明显。

现在以 2 个闪锌矿 04FK-11Sp 和 04FK-02Sp 为例,分析阶段击碎实验的气体释放趋势(图 8)。在⁴⁰Ar/³⁹Ar 反等时线图(图 3e)上,流体包裹体阶段击碎分析的数据点呈现有规律的分布和演化方向。

次生包裹体占优势阶段:开始几个击碎阶段,矿物颗粒沿较脆弱的愈合微裂隙面破裂,释放的气体以次生包裹体占优势。这些阶段释出了绝大部分过剩⁴⁰Ar(⁴⁰Ar_E)和 Cl,两者随实验阶段迅速下降,呈现一致变化趋势,表观年龄急速下降。空气氩

(³⁶Ar_A)也主要赋存在次生包裹体中,且迅速减少。而 Ca(³⁷Ar_{Ca})、K(³⁹Ar_K)和放射性成因⁴⁰Ar_R则逐渐上升,甚至达到顶峰。当次生包裹体 K 含量较高时,细致的实验流程可能获得次生包裹体等时线。

气体混合阶段:沿裂隙分布的次生包裹体被提取后,较大的气液两相原生包裹体逐渐占优势。在年龄谱上,表观年龄缓慢下降。在反等时线上,这些数据点介于次生-原生包裹体两条等时线之间,或原生包裹体等时线之下。气体混合阶段数目与次生、原生包裹体的大小形状等诸多因素有关。04FK-11Sp 包裹体比较简单,原生包裹体为较长的管状(图 3a),原生包裹体易于破裂,很快进入原生包裹体占优势阶段。而 04FK-02Sp 包裹体比较复杂,原生包裹体多数为细小的近圆形(图 3b),气体混合阶段大大增加,表观年龄下降非常缓慢。

原生包裹体占优势阶段:随着击碎实验进行,矿物粒度逐步变小,最后释出数目众多的微小原生包裹体(< 3 μm),各个阶段 Ar 同位素较均匀,含量变化较小,表观年龄基本一致,构成“年龄坪”和等时线。在不含过剩⁴⁰Ar_E和不受后生矿物明显影响的情况下,坪年龄与等时线年龄一致,代表了矿床的形成年龄。

事实上,每个样品的次生、原生包裹体的大小形状、成分和含量不同,次生/原生比值不同,所含钾矿物微晶数量和种类不同,每个样品的释气模式都有一定的差异。有些样品最初阶段释出的气体几乎都是过剩⁴⁰Ar_E,钾含量极微,这可能是在次生包裹体形成之后矿物裂隙中再次捕获的深部释气。

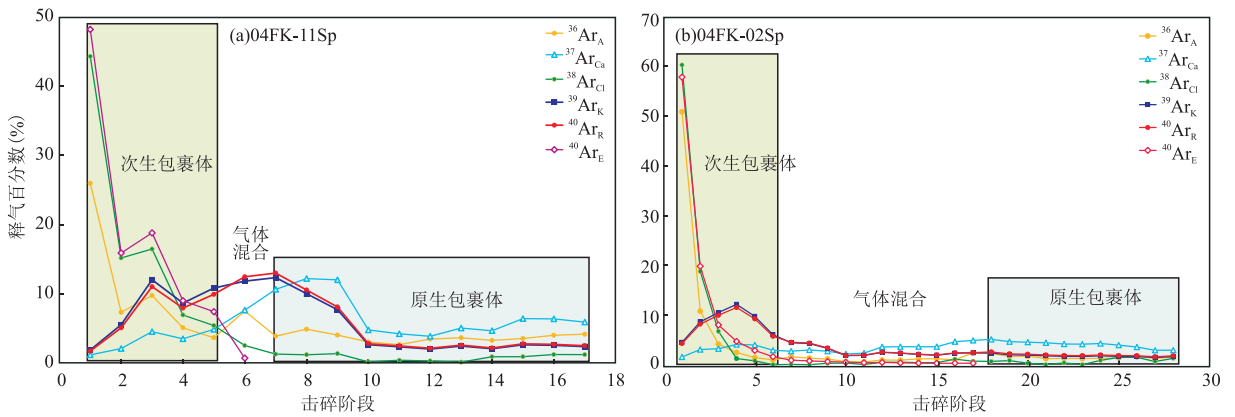


图 8 闪锌矿氩同位素释气图(参见图 3)

Fig.8 Argon release patterns during progressive crushing for two sphalerite samples (see Fig. 3)

5 气体混合线

赣南钨矿矿物共生组合白云母、黑钨矿和石英等矿物⁴⁰Ar/³⁹Ar定年对比研究,表明有些黑钨矿和石英真空击碎流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年等时线年龄与共生白云母一致,但对应的(⁴⁰Ar/³⁶Ar)₀初始值远低于现代空气比值.我们提出了气体混合线模式(Bai *et al.*, 2013, 2018),合理地解释了这种现象和气体混合线对应的年龄意义(代表了原生包裹体年龄).

图 9 展示了流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar阶段击碎分析气体混合线与等时线.P 表示原生包裹体年龄,S 表示次生包裹体年龄,A 为空气氩,PA 为共生白云母等时线.PM 线是一个样品实测数据得到的气体混合线,表示以原生包裹体为主、混有少量次生组分,C→D 方向表示原生组分比例 l_p 依次减小、次生组分比例 l_s 逐步增大的方向,这是阶段击碎提取流体包裹体方法的气体释放趋势,这条混合线在 X 轴上的截距值仍为 P 点,对应的年龄仍然为原生包裹体年龄;次生组分的加入,使数据点由 PA 线偏向 PM 线,Y 轴截距值由 A 点变为 M 点,即初始值 (⁴⁰Ar/³⁶Ar)₀ 明显低于现代空气氩比值.

SN 线是以次生包裹体为主、混合少量原生包裹体形成的气体混合线,是理论上存在的,该线代表了次生包裹体的年龄.SN 线亦可被解释为次生包裹体含过剩⁴⁰Ar_E,但 SN 线与 SE 线有区别,SN 线数据点由靠近 S 端向 N 端演化,而 SE 线数据点由靠近 Y 轴向 S 端方向演化.

虽然这样的“次生—原生”两种气体混合的结果,每一个数据点对应的表观年龄为介于次生与原生年龄之间的中间年龄,是没有地质意义的.但是,

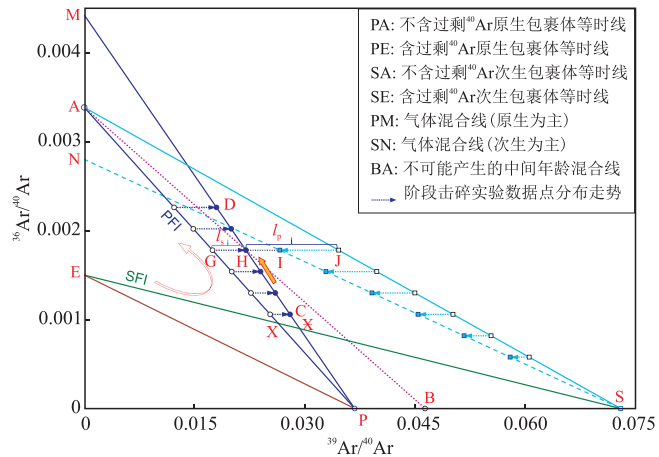


图 9 气体混合线模式

Fig.9 Gas mixing lines of a hydrothermal quartz by crushing 据 Bai *et al.*(2018)

气体混合线对应的年龄却有明确的地质意义,它代表了原生包裹体年龄,或者次生包裹体年龄,而不是中间年龄.换句话说,阶段击碎分析不会得到中间年龄的混合线 BA(图 9),因为此线上所有数据点的原生/次生组分比值是恒定的,即等比例混合,阶段击碎法不可能出现这种现象.

值得指出,在阶段击碎流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年实验中,气体混合是普遍的,但不一定形成气体混合线.次生、原生包裹体等时线是气体混合线的特殊形式.气体混合线也可能出现在矿物或全岩⁴⁰Ar/³⁹Ar阶段加热实验中,应引起注意.

6 经验

流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar定年数据质量取决于样品中流体包裹体的丰富程度及其 K 含量,流体包裹

体越丰富, K 含量越高, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年数据质量越好, 但现代分析测试技术测定流体包裹体 K 含量仍有难度. 准备 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年样品之前, 必须先观察岩矿薄片流体包裹体特征, 进行均一温度和冰点温度测试, 根据流体包裹体的冰点温度可以计算流体的盐度 ($\text{NaCl}_{\text{eq}}\%$) (Hall *et al.*, 1988), 并推断流体的 K 含量. 然后选择含有丰富流体包裹体且高盐度的样品, 以提高流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的成功率. 根据已有经验, 含有丰富流体包裹体且盐度 ($\text{NaCl}_{\text{eq}}\%$) $> 8\%$ 石英样品进行阶段击碎分析 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年, 很有可能取得成功.

我们采用阶段击碎分析测定了凡口铅锌矿 21 个闪锌矿样品, 其中 14 个样品获得了高质量的或可信的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄数据 (300~265 Ma). 我们发现, 获得好数据的 14 个闪锌矿呈棕黑色 (铁闪锌矿), 为中高温阶段结晶的矿物, K 含量较高; 而另外 7 个闪锌矿颜色较浅, 呈棕黄色, 为低温阶段结晶的矿物, K 含量偏低. 类似地, 在同一块矿石中挑选出来的乳白色石英的钾含量明显高于透明石英.

7 结论

(1) 阶段击碎法提取流体包裹体, 开始阶段易沿矿物微裂隙打开, 释出的气体以次生包裹体占优势; 随着击碎实验进程, 矿物颗粒越来越细, 细小的原生包裹体逐渐被打开, 并最终占据优势; 若粉末粒度达到 $< 1\ \mu\text{m}$ 或更细, 含钾矿物微晶的贡献可能显现出来. 因此, 阶段击碎法可以把次生、原生包裹体分开.

(2) 次生包裹体常含过剩 ^{40}Ar , 可能代表了深部排气被捕获在矿物微裂隙中. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 正反等时线方法可以排除过剩 ^{40}Ar 的干扰, 获得流体包裹体的真实年龄.

(3) 流体包裹体中 K、Cl 和 ^{40}Ar 具有相关性, 根据 $^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 、 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 和 ^{40}Ar 比值相关图解, 可以分别获得次生、原生包裹体的年龄.

(4) 赣南钨矿选出的锡石、黑钨矿和石英的原生包裹体年龄与白云母年龄一致, 这些矿物结晶时间在同位素定年精度的时间尺度下是无法分辨先后次序的, 证明它们是矿物共生组合.

(5) 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术, 为成矿成藏年代学研究开辟了一条适用面广、普遍有效的崭新途径, 值得推广.

致谢: 非常感谢匿名专家细心审阅并提出建设

性修改意见. 本文是我们和荷兰自由大学 J. R. Wijbrans 教授 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学团队集体智慧的结晶. 研究经费得到国家自然科学基金、荷兰皇家文理科学院和大庆油田有限责任公司勘探开发研究院的大力支持. 荷兰自由大学 O. Postma 协助对流体包裹体提取装置进行了重要改进.

References

- Bai, X. J., Jiang, Y. D., Hu, R. G., et al., 2018. Revealing Mineralization and Subsequent Hydrothermal Events: Insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Isochron and Novel Gas Mixing Lines of Hydrothermal Quartzs by Progressive Crushing. *Chemical Geology*, 483: 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.039>
- Bai, X. J., Wang, M., Jiang, Y. D., et al., 2013. Direct Dating of Tin-Tungsten Mineralization of the Piaotang Tungsten Deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Progressive Crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.022>
- Bai, X. J., Wang, M., Lu, K. H., et al., 2011. Direct Dating of Cassiterite by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Progressive Crushing. *Chinese Science Bulletin*, 56(23): 1899–1904 (in Chinese).
- Beaudoin, N., Lacombe, O., Roberts, N. M. W., et al., 2018. U-Pb Dating of Calcite Veins Reveals Complex Stress Evolution and Thrust Sequence in the Bighorn Basin, Wyoming, USA. *Geology*, 46(11): 1015–1018. <https://doi.org/10.1130/g45379.1>
- Cai, M. H., Zhang, W. B., Peng, Z. N., et al., 2016. Study on Mineralogical Epoch of the Hehuaping Tin-Polymetallic Deposit in Southern Hunan. *Acta Petrologica Sinica*, 32(7): 2111–2123 (in Chinese with English abstract).
- Chen, H. H., 2007. Advances in Geochronology of Hydrocarbon Accumulation. *Oil & Gas Geology*, 28(2): 143–150 (in Chinese with English abstract).
- Fu, L., Qiu, H. N., Huo, Q. L., et al., 2011. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Illite and Its Application in Source of Sediments of Lower Cretaceous Quantou 4 Member and Oil Emplacement in North Songliao Basin. *Geochimica*, 40(5): 418–427 (in Chinese with English abstract).
- Godeau, N., Deschamps, P., Guihou, A., et al., 2018. U-Pb Dating of Calcite Cement and Diagenetic History in Microporous Carbonate Reservoirs: Case of the Urgonian Limestone, France. *Geology*, 46(3): 247–250. <https://doi.org/10.1130/g39905.1>
- Hall, D. L., Sterner, S. M., Bodnar, R. J., 1988. Freezing-Point Depression of NaCl-KCl-H₂O Solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197–202. <https://doi.org/10.2113/gsecon>

geo.83.1.197

- He, L. Y., Qiu, H. N., Shi, H. S., et al., 2015. A Novel Purification Technique for Noble Gas Isotope Analyses of Authigenic Minerals. *Science China Earth Sciences*, 59(1): 111–117. <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5159-6>
- Hu, R. G., Bai, X. J., Wijbrans, J., et al., 2018. Occurrence of Excess ⁴⁰Ar in Amphibole: Implications of ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating by Laser Stepwise Heating and in Vacuo Crushing. *Journal of Earth Science*, 29(2): 416–426. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0947-x>
- Jiang, Y. D., Qiu, H. N., Xu, Y. G., 2012. Hydrothermal Fluids, Argon Isotopes and Mineralization Ages of the Fankou Pb-Zn Deposit in South China: Insights from Sphalerite ⁴⁰Ar/³⁹Ar Progressive Crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.01.044>
- Kelley, S., Turner, G., Butterfield, A. W., et al., 1986. The Source and Significance of Argon Isotopes in Fluid Inclusions from Areas of Mineralization. *Earth and Planetary Science Letters*, 79(3–4): 303–318. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(86\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0012-821x(86)90187-1)
- Kendrick, M. A., Duncan, R., Phillips, D., 2006a. Noble Gas and Halogen Constraints on Mineralizing Fluids of Metamorphic Versus Surficial Origin; Mt Isa, Australia. *Chemical Geology*, 235(3–4): 325–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.08.002>
- Kendrick, M. A., Miller, J. M., Phillips, D., 2006b. Part II. Evaluation of ⁴⁰Ar-³⁹Ar Quartz Ages: Implications for Fluid Inclusion Retentivity and Determination of Initial ⁴⁰Ar/³⁶Ar Values in Proterozoic Samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2562–2576. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.024>
- Lee, J. Y., Marti, K., Severinghaus, J. P., et al., 2006. A Redetermination of the Isotopic Abundances of Atmospheric Ar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17): 4507–4512. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1563>
- Liu, J., Wu, G., Qiu, H. N., et al., 2015. ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating, Fluid Inclusions and S-Pb Isotope Systematics of the Shabaosi Gold Deposit, Heilongjiang Province, China. *Geological Journal*, 50(5): 592–606. <https://doi.org/10.1002/gj.2577>
- Liu, Z. Q., Mei, L. F., Qiu, H. N., et al., 2011. ⁴⁰Ar/³⁹Ar Geochronology Constraints on Hydrocarbon Accumulation and Destruction Periods in the Bankeng Paleo-Reservoir in the Southern Margin of the Middle Yangtze Block. *Chinese Science Bulletin*, 56(26): 2803–2812. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4625-6>
- Mark, D. F., Parnell, J., Kelley, S. P., et al., 2010. ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating of Oil Generation and Migration at Complex Continental Margins. *Geology*, 38(1): 75–78. doi: 10.1130/g30237.1
- Pisapia, C., Deschamps, P., Battani, A., et al., 2018. U/Pb Dating of Geodic Calcite: New Insights on Western Europe Major Tectonic Events and Associated Diagenetic Fluids. *Journal of the Geological Society*, 175(1): 60–70. <https://doi.org/10.1144/jgs2017-067>
- Qiu, H. N., 1996. ⁴⁰Ar-³⁹Ar Dating of the Quartz Samples from Two Mineral Deposits in Western Yunnan (SW China) by Crushing in Vacuum. *Chemical Geology*, 127(1–3): 211–222. doi: 10.1016/0009-2541(95)00093-3
- Qiu, H. N., 1999. ⁴⁰Ar-³⁹Ar Technique for Dating the Fluid Inclusions by Crushing in Vacuum and Its Developing Applications on Determining the Mineralizing Ages of the Ore Deposits. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 18(2): 3–10 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, H. N., Dai, T. M., 1989. ⁴⁰Ar/³⁹Ar Techniques for Dating the Fluid Inclusions of Quartz from a Hydrothermal Deposit. *Chinese Science Bulletin*, 34(22): 1887–1890. doi: 10.1360/sb1989-34-22-1887
- Qiu, H. N., Dai, T. M., Li, Z. Y., 1994. Determination of ⁴⁰Ar-³⁹Ar Metallogenic Age of Quartz Fluid Inclusions in Shangmanggang Gold Deposit, Western Yunnan. *Chinese Science Bulletin*, 39(3): 257–260 (in Chinese).
- Qiu, H. N., Jiang, Y. D., 2007. Sphalerite ⁴⁰Ar/³⁹Ar Progressive Crushing and Stepwise Heating Techniques. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(1–2): 224–232. doi: 10.1016/j.epsl.2007.01.028
- Qiu, H. N., Sun, D. Z., Zhu, B. Q., et al., 1998. ⁴⁰Ar-³⁹Ar Dating for a Quartz Sample from the Tangdan Copper Deposit, Dongchuan, Yunnan, by Crushing in Vacuum and by Incremental Heating on Its Power. *Geochimica*, 27(4): 335–343 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, H. N., Wijbrans, J. R., 2006. Paleozoic Ages and Excess ⁴⁰Ar in Garnets from the Bixiling Eclogite in Dabieshan, China: New Insights from ⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating by Stepwise Crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9): 2354–2370. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.030>
- Qiu, H. N., Wijbrans, J. R., 2008. The Paleozoic Metamorphic History of the Central Orogenic Belt of China from ⁴⁰Ar/³⁹Ar Geochronology of Eclogite Garnet Fluid Inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3–4): 501–514. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.042>
- Qiu, H. N., Wijbrans, J. R., Brouwer, F. M., et al., 2010. Amphibolite Facies Retrograde Metamorphism of the Zhujiachong Eclogite, SE Dabieshan: ⁴⁰Ar/³⁹Ar Age Con-

- straints from Argon Extraction Using UV-Laser Microprobe, in Vacuo Crushing and Stepwise Heating. *Journal of Metamorphic Geology*, 28 (5): 477 — 487. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00875.x>
- Qiu, H. N., Wu, H. Y., Feng, Z. H., et al., 2009. The Puzzledom and Feasibility in Determining Emplacement Ages of Oil/Gas Reservoirs by ^{40}Ar - ^{39}Ar Techniques. *Geochimica*, 38 (4): 405—411 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, H. N., Wu, H. Y., Yun, J. B., et al., 2011. High-Precision ^{40}Ar / ^{39}Ar Age of the Gas Emplacement into the Songliao Basin. *Geology*, 39(5): 451—454. <https://doi.org/10.1130/g31885.1>
- Qiu, H. N., Zhu, B. Q., Sun, D. Z., 2000. ^{40}Ar - ^{39}Ar Dating Techniques for a Hydrothermal Siliceous Breccia Sample from the Luoxue Mine, Dongchuan Copper Deposits, Yunnan, by Crushing in Vacuum and then by Stepped Heating on Its Powders. *Geochimica*, 29 (1): 21—27 (in Chinese with English abstract).
- Qiu, H. N., Zhu, B. Q., Sun, D. Z., 2002. Age Significance Interpreted from ^{40}Ar - ^{39}Ar Dating of Quartz Samples from the Dongchuan Copper Deposits, Yunnan, SW China, by Crushing and Heating. *Geochemical Journal*, 36 (5): 475—491. <https://doi.org/10.2343/geochemj.36.475>
- Roberts, N. M. W., Walker, R. J., 2016. U-Pb Geochronology of Calcite-Mineralized Faults: Absolute Timing of Rift-Related Fault Events on the Northeast Atlantic Margin. *Geology*, 44 (7): 531—534. <https://doi.org/10.1130/g37868.1>
- Shi, H. S., Zhu, J. Z., Qiu, H. N., et al., 2009. Timing of Hydrocarbon Fluid Emplacement in Sandstone Reservoirs in Neogene in Huizhou Sag, Southern China Sea, by Authigenic Illite ^{40}Ar - ^{39}Ar Laser Stepwise Heating. *Earth Science Frontiers*, 16 (1): 290—295 (in Chinese with English abstract).
- Shi, K. T., Wang, K. Y., Yu, H. J., et al., 2018. The ^{40}Ar / ^{39}Ar Dating of Quartz: New Insights into the Metallogenic Chronology of the Jinchang Gold Deposit and Its Geological Significance. *Scientific Reports*, 8: 13879. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32242-3>
- Turner, G., Bannon, M. P., 1992. Argon Isotope Geochemistry of Inclusion Fluids from Granite-Associated Mineral Veins in Southwest and Northeast England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (1): 227—243. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90128-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90128-6)
- Wang, M., Bai, X. J., Hu, R. G., et al., 2015. Direct Dating of Cassiterite in Xitian Tungsten-Tin Polymetallic Deposit, South-East Hunan, by ^{40}Ar / ^{39}Ar Progressive Crushing. *Geotectonica et Metallogenia*, 39 (6): 1049—1060 (in Chinese with English abstract).
- Wang, M., Bai, X. J., Yun, J. B., et al., 2016. ^{40}Ar / ^{39}Ar Dating of Mineralization of Shizhuyuan Polymetallic Deposit. *Geochimica*, 45(1): 41—51 (in Chinese with English abstract).
- Wei, J. H., Liu, C. Q., Liu, G. C., 2003. Method of Dating of Gold Deposit and the Related Problems. *Earth Science Frontiers*, 10(2): 319—326 (in Chinese with English abstract).
- Wu, H. Y., Yun, J. B., Feng, Z. H., et al., 2010. CO_2 Gas Emplacement Age in the Songliao Basin: Insight from Volcanic Quartz ^{40}Ar - ^{39}Ar Stepwise Crushing. *Chinese Science Bulletin*, 55(8): 693—697 (in Chinese).
- Xue, C. J., Chen, Y. C., Lu, Y. F., et al., 2003. Metallogenic Epochs of Au and Ag Deposits in Qingchengzi Ore-Clustered Area, Eastern Liaoning Province. *Mineral Deposits*, 22(2): 177—184 (in Chinese with English abstract).
- Yehudai, M., Lazar, B., Bar, N., et al., 2017. U-Th Dating of Calcite Corals from the Gulf of Aqaba. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 285—298. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.005>
- Yun, J. B., Shi, H. S., Zhu, J. Z., et al., 2009. Investigation for Dating the Petroleum Emplacement by Authigenic Illite ^{40}Ar - ^{39}Ar Laser Stepwise Heating Technique. *Acta Geologica Sinica*, 83(8): 1134—1140 (in Chinese with English abstract).
- Yun, J. B., Shi, H. S., Zhu, J. Z., et al., 2010a. Dating Petroleum Emplacement by Illite ^{40}Ar / ^{39}Ar Laser Stepwise Heating. *AAPG Bulletin*, 94(6): 759—771. <https://doi.org/10.1306/10210909102>
- Yun, J. B., Wu, H. Y., Feng, Z. H., et al., 2010b. CO_2 Gas Emplacement Age in the Songliao Basin: Insight from Volcanic Quartz ^{40}Ar / ^{39}Ar Stepwise Crushing. *Chinese Science Bulletin*, 55(17): 1795—1799. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-3082-y>
- Zhang, Y. Y., Dong, A. Z., Luo, X. Q., 2001. Separation of Authigenic Illite in Hydrocarbon Reservoirs and Its K-Ar Dating Techniques. *Geoscience*, 15(3): 315—320 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白秀娟, 王敏, 卢克豪, 等, 2011. 锡石 ^{40}Ar / ^{39}Ar 法直接定年探讨. *科学通报*, 56(23): 1899—1904.
- 蔡明海, 张文兵, 彭振安, 等, 2016. 湖南荷花坪锡多金属矿床成矿年代研究. *岩石学报*, 32(7): 2111—2123.
- 陈红汉, 2007. 油气成藏年代学研究进展. *石油与天然气地质*, 28(2): 143—150.
- 付丽, 邱华宁, 霍秋立, 等, 2011. 伊利石 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年技术在松辽盆地北部下白垩统泉头组四段物源和油气成藏时代研究中的应用. *地球化学*, 40(5): 418—427.
- 邱华宁, 1999. 流体包裹体 ^{40}Ar - ^{39}Ar 计时技术及其矿床定年

应用.矿物岩石地球化学通报,18(2):3-10.

邱华宁,戴撞漠,李朝阳,等,1994.滇西上芒岗金矿床石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄测定.科学通报,39(3):257-260.

邱华宁,孙大中,朱炳泉,等,1998.东川汤丹铜矿床石英真空击碎及其粉末阶段加热 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年龄谱的含义.地球化学,27(4):335-343.

邱华宁,吴河勇,冯子辉,等,2009.油气成藏 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年难题与可行性分析.地球化学,38(4):405-411.

邱华宁,朱炳泉,孙大中,2000.东川铜矿硅质角砾 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年探讨.地球化学,29(1):21-27.

施和生,朱俊章,邱华宁,等,2009.利用自生伊利石激光加热 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年技术探讨惠州凹陷新近系油气充注时间.地学前缘,16(1):290-295.

王敏,白秀娟,胡荣国,等,2015.湘东南锡田钨锡多金属矿床锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 直接定年.大地构造与成矿学,39(6):

1049-1060.

王敏,白秀娟,云建兵,等,2016.柿竹园多金属矿床成矿作用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学研究.地球化学,45(1):41-51.

魏俊浩,刘丛强,刘国春,2003.金矿测年方法讨论及定年中存在的问题.地学前缘,10(02):319-326.

吴河勇,云建兵,冯子辉,等,2010.松辽盆地深层 CO_2 气藏 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 成藏年龄探讨.科学通报,55(8):693-697.

薛春纪,陈毓川,路远发,等,2003.辽东青城子矿集区金、银成矿时代及地质意义.矿床地质,22(2):177-184.

云建兵,施和生,朱俊章,等,2009.砂岩储层自生伊利石 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年技术及油气成藏年龄探讨.地质学报,83(8):1134-1140.

张有瑜,董爱正,罗修泉,2001.油气储层自生伊利石的分离提纯及其K-Ar同位素测年技术研究.现代地质,15(3):315-320.