

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.958>



盆地流体年代学研究新技术:方解石激光原位 U-Pb 定年法

刘恩涛^{1,2}, Zhao Jian-xin^{3,4,5}, 潘松折², 严德天^{1,3}, 陆江⁶,
郝少斌¹, 龚银¹, 邹康¹

1.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

2.中国石油勘探开发研究院,北京 100083

3.中国地质大学资源学院,湖北武汉 430074

4.Radiogenic Isotope Facility, School of Earth and Environment Sciences, The University of Queensland, Brisbane 4072

5.中国地质科学院北京离子探针中心,北京 100037

6.中国海洋石油南海西部石油管理局,广东湛江 524057

摘要: 流体活动是沉积盆地内最活跃的地质营力,与盆地内油气的生成、运移和成藏关系密切,精确确定流体活动历史一直是具有挑战性和前沿性的研究方向。前期对流体活动历史的研究主要依附于流体包裹体分析,该方法很难完整恢复盆地经历的所有流体事件,更无法确定流体事件活动年代。方解石是盆地流体的直接产物,对其开展年代学研究可以准确揭示盆地流体活动历史,然而目前较为成熟的同位素稀释法方解石 U-Pb 等时线定年成功率较低、耗时较长,近些年研发成功的方解石激光原位 U-Pb 定年技术可以精确确定 U 含量低至 10×10^{-9} 的方解石的年代,具有空间分辨率高、测试效率高的优势。该技术已成功确定多个含油气盆地流体活动历史,显示其在盆地流体研究领域具有光明的应用前景。在详细的微观鉴定和成岩观察基础上,选取不同期次的方解石样品开展方解石激光原位 U-Pb 定年分析,并结合 C-O 同位素、微量元素研究,查明盆地流体特征及其演化历史,将是未来盆地流体研究领域的重要发展方向。

关键词: 盆地流体;方解石;U-Pb 定年;流体历史;激光原位 ICP-MS;地质年代学。

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2019)03-0698-15

收稿日期: 2019-01-24

A New Technology of Basin Fluid Geochronology: In-Situ U-Pb Dating of Calcite

Liu Entao^{1,2}, Zhao Jian-xin^{3,4,5}, Pan Songqi², Yan Detian^{1,3}, Lu Jiang⁶,
Hao Shaobin¹, Gong Yin¹, Zou Kang¹

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

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

3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

4. Radiogenic Isotope Facility, School of Earth and Environment Sciences, The University of Queensland, Brisbane 4072, Australia

5. Beijing SHRIMP Center, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

6. CNOOC Nanhui West Petroleum Bureau, Zhanjiang 524057, China

Abstract: Basin fluid is the most active geological agent in sedimentary basins, having a close relationship with the generation, migra-

基金项目: 中国石油科技创新基金研究项目(No.2018D-5007-0104);国家自然科学基金项目(No.41702121);青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室开放基金(No.KC201701)。

作者简介: 刘恩涛(1986—),男,副教授,主要从事沉积学、盆地分析研究。ORCID:0000-0003-1585-0641.E-mail: liuentao@cug.edu.cn

引用格式: 刘恩涛, Zhao Jian-xin, 潘松折, 等, 2019. 盆地流体年代学研究新技术: 方解石激光原位 U-Pb 定年法. 地球科学, 44(3): 698-712.

tion and accumulation of hydrocarbon resources. Accurate determination of fluid flow history has been a challenging and frontier research topic. In general, the previous studies of basin fluids mainly rely on the analysis of fluid inclusions, which is difficult to successfully reconstruct the events of basin fluids. More seriously, this method is unable to determine the timing of fluid flow events. Authigenic calcite is the direct product of basin fluids. Thus, accurate dating of authigenic calcite provides a new approach to determine the history of fluid flow events. In the field of calcite geochronology, the most widely used dating method was the isotope dilution U-Pb dating approach. However, this approach is time-consuming, and has a low success rate. In recent years, laser ablation technology has greatly facilitated U-Pb dating of accessory minerals (including calcite) because of its high spatial resolution and rapid data acquisition. It has been confirmed that the newly-developed in-situ U-Pb dating method is able to accurately determine the age of calcite with U content less than 10×10^{-9} . This method has successfully reconstructed the history of fluid flow events in the sedimentary basins, suggesting that it has a good application prospect in the field of basin fluid geochronology. In the future, it can be expected that the application of in-situ U-Pb dating of calcite together with C-O isotope and rare earth element analysis will be a significant development direction in the field of basin fluid studies. It is worth noting that the determination of stage of authigenic calcite through systematic microscopic identification and diagenetic observation is the premise of application success.

Key words: basin fluid; calcite; U-Pb dating; fluid history; laser ablation ICP-MS; geochronology.

盆地流体—岩石作用研究成果表明流体是含油气盆地最为活跃的地质营力,参与了沉积盆地几乎所有的地质过程(李明诚等,2001;解习农等,2009;李忠,2016).尤为让石油地质学家感兴趣的是,盆地流体活动与沉积盆地中的油气的生成、运移、成藏关系密切(顾家裕等,2001;马永生等,2011;金之钧等,2013).流体的活动导致烃源岩成熟生烃,改变储层的物性及储层性能,携带油气运移在合适部位封存形成油气藏(郭凯等,2013).因而准确确定含油气盆地流体活动历史,对于揭示盆地成岩成藏过程和油气富集规律至关重要.然而,流体年代学研究一直是盆地流体领域具有挑战性和前沿性的方向,流体包裹体分析是最常用的研究手段,但该方法很难完整恢复盆地经历的所有流体事件,更无法确定流体事件活动年代.

方解石是盆地流体活动的直接产物,对其展开年代学研究可以准确揭示盆地流体活动历史(Smith *et al.*, 1991; Becker *et al.*, 2002; Nuriel *et al.*, 2017).前人利用同位素稀释U-Pb方解石等时线定年法成功恢复了一些盆地流体活动历史,但该方法对样品要求很高,成功率较低(Woodhead *et al.*, 2006; Woodhead and Pickering, 2012).近些年,激光原位剥蚀技术飞速发展,激光原位锆石定年技术在地球科学的研究中广泛应用,同位素年代学家开始尝试利用激光剥蚀技术完成方解石年代学测试,但该技术的难点在于方解石中U、Pb含量很低(Rasbury and Cole, 2009).2014年,NERC Isotope Geosciences Laboratory首次报道了激光原位碳酸盐岩U-Pb定年技术,并利用同位素稀释法碳酸盐U-Pb定年法对实验结果进行了验证,开启了激光原位碳酸盐岩U-Pb年代分析的大门,预示着其在

盆地流体年代学领域具有光明的应用前景(Li *et al.*, 2014; Coogan *et al.*, 2016; Roberts and Walker, 2016; Nuriel *et al.*, 2017; Godeau *et al.*, 2018).鉴于该研究方向还处于起步阶段,目前仅有极少数实验室掌握该技术,国内学者对该方法还不甚了解,在我国尚没有应用实例的报道.本文拟对盆地流体年代学研究进展进行系统论述,重点介绍激光原位方解石定年方法及其应用实例,总结其发展趋势,为含油气盆地流体年代学研究提供新的思路.

1 盆地流体与油气成藏

盆地流体指沉积盆地中占据或通过岩石孔隙的所有流体,在盆地演化过程中起着物质迁移和能量传输的作用(Seewald, 1994; 刘德汉, 1995; 解习农等, 2009; 李忠, 2016; Wang *et al.*, 2018).长期以来,学者对沉积盆地中的沉积骨架(矿物组成、孔隙结构等)关注较多,而对骨架岩石中的流体活动研究相对偏少.近十几年来,随着盆地动力学研究的不断深入,含油气盆地中的热流体活动引起了石油地质学家的极大关注,流体活动会诱发流体—岩石相互作用,包括矿物转化及沉淀、离子交换及吸附、流体混合、有机—无机相互作用等,这些过程控制着盆地中物质演变和能量再分配.因而,流体是盆地内最活跃的地质营力,参与盆地演化的各种地质过程(李明诚等,2001; 李忠,2016).

在碎屑岩沉积盆地,盆地流体活动通过改变孔隙水介质条件和温压条件,进而影响储层孔隙演化和水—岩反应过程,改造着原始沉积物的矿物组成和孔隙结构,同时也改变着地质流体的化学性质(Liu *et al.*, 2017).例如,在流体作用下,蒙脱石会发

生脱水转化为自生伊利石或伊—蒙混层，长石也通常发生溶解生成高岭石，从而影响着砂岩孔隙的特性。与碎屑岩沉积盆地相比，受裂隙、孔隙发育和岩石溶解性强的影响，碳酸盐岩沉积盆地流体活动更加频繁，对碳酸盐岩的改造更为突出，流体活动产物（如方解石等）更加富集（Davies and Smith, 2006；马永生等，2011）。例如，我国塔里木盆地碳酸盐岩经历过多期流体活动、多期溶解与沉淀成岩作用，中下奥陶统一寒武系的白云岩发育有针孔和蜂窝孔等溶孔，而有的溶孔被后期矿物充填或半充填（姜华等，2013；鲁子野等，2015；胡素云等，2016）。流体活动对碳酸盐岩储层的影响较为复杂，建设性和破坏性作用在不同地区有不同的表现（韩剑发等，2006；赵宗举等，2011；胡素云等，2016；赵文智等，2018）。

受构造背景的约束，我国沉积盆地的形成和演化往往经历过复杂的地质过程，同样盆地内的流体活动也相当复杂，在沉积盆地的不同部位以及盆地演化的不同阶段流体的来源和特征都不尽相同，大致可以分为以水为主的水溶液相流体和以碳氢化合物为主的有机流体两大类（Davies and Smith, 2006）。近年来的研究表明，这两类流体虽然来源、性质不同，但对沉积盆地中的油气的生成、运移、成藏都有着重要的控制作用（卢焕章，1997；金之钧等，2002；郑荣才等，2003；刘树根等，2005；解习农等，2009；刘恩涛等，2017）。例如，在成岩作用晚期，来

自盆地深部以水为主的热液流体，往往富含 CO₂ 等多种挥发组分和离子，不仅会引起水—岩化学反应（例如蒙脱石向伊利石转化等），而且将带来大量的热量，并伴随异常高的地温梯度，促使烃源岩成熟和油气生成。在油气成藏时期，流体作为油气运移的载体，是形成油气藏的物质基础（Seewald, 1994；李明诚等，2001）。油气的聚集成藏实质是富含碳氢化合物的有机流体在合适的构造部位直接封存的结果。由此可见，沉积盆地中的油气聚集是盆地演化过程中盆地流体活动的产物，油气成藏与盆地流体活动关系密切，因而加强沉积盆地流体活动及其成岩成藏响应研究显得尤为重要。

2 盆地流体年代学

近年来，国内外学者对盆地流体研究越来越重视，并试图通过流体研究解决固体地质学难以解决的问题。在含油气盆地热流体研究领域，前人主要借助于岩心观察、岩石薄片、扫描电镜、电子探针等微观鉴定技术，来判断盆地流体活动的存在。通过围岩与胶结物的接触关系、胶结物的结晶序列，来划分流体的活动期次。总体而言，前人对盆地流体的研究主要以定性分析为主，受测试技术限制对流体活动年代研究较少。归纳起来，盆地热流体年代学研究方法主要有以下几种（表 1）。

表 1 盆地流体年代学主要研究方法介绍

Table 1 The main methods of basin fluid flow history

研究方法	主要特点	测试仪器	代表性文献
流体包裹体法	在盆地流体研究领域中应用最为广泛，主要用于流体期次研究，但该方法容易受到继承性包裹体的影响，很难准确确定流体活动时间	偏光显微镜	Worden <i>et al.</i> (1999)
自生伊利石定年法	主要有 K-Ar、Ar-Ar 及 Rb-Sr 等时线 3 种定年手段，分选出纯净的伊利石是该方法的难点，仅适用于碎屑岩盆地	GV Instrument 5400、Helix-MC 稀有气体质谱仪及 TIMS/MC-ICPMS	Uysal <i>et al.</i> (2001)
自生钾长石加大边定年法	通常采用激光显微探针 Ar-Ar 定年手段，样品需求量小，测试精度高，但满足测试需求的样品较少	GV Instrument 5400 和 Helix-MC 稀有气体质谱仪	Mark <i>et al.</i> (2005)
同位素稀释法 解石 U-Pb 测年法	在方解石年代学研究领域应用较为广泛，但测试周期长、成功率并不高	MC-ICPMS、TIMS	Smith <i>et al.</i> (1991)
方解石激光原位 ICP-MS U-Pb 定年法	发展迅速，测试精度高，具有空间分辨率高、测试效率高的优势，尚有一些技术问题需要解决	LA-HR- ICPMS、 LA-MC-ICPMS	Roberts and Walker (2016); Nuriel <i>et al.</i> (2017)
方解石 U-Th 定年法	测试精度高，但仅能测量 50 万年以内的样品年龄	MC-ICPMS、TIMS	Zhao <i>et al.</i> (2009)
方解石 ESR 年代学	测年的年限较长，可从几千年到几百万年，但主要用于断层带研究，获得可靠的古剂量值是得到准确年龄的前提	电子顺磁(自旋) 共振波谱仪	王鹏昊等(2013)

2.1 流体包裹体法

流体包裹体指矿物结晶生长时,被包裹在矿物晶格的缺陷或窝穴内的成矿流体。包裹体的成分、相态、均一温度等参数可以反映不同成矿阶段的地球物理、化学条件,据此流体包裹体法已成为当代油气成藏年代学研究的主要方法(刘德汉,1995;Worden *et al.*, 1999; 郭凯等,2013; 王建等,2018; 张文东等,2018)。鲁子野等(2015)运用该方法在塔里木盆地识别出3期古流体活动,并结合埋藏史确定了流体活动时间。然而需要指出的是,包裹体往往具有多期次性,包裹体测温必须搞清楚包裹体形成的期次和序列,要避免继承性包裹体的影响。尤其是在跨构造期的含油气盆地,构造事件相互叠加,恢复盆地埋藏史有难度,由此确定的流体活动时间精度较低(石书缘等,2015)。

2.2 自生富钾矿物 K-Ar 及 Ar-Ar 定年法

对自生矿物开展年代学及地球化学分析可以追溯古流体的活动年代及可能的油气充注史。蒙脱石伊利石化是沉积盆地页岩或泥岩最普遍最重要的矿物反应,自生粘土矿物年代学研究表明自生粘土矿物的生成或者蒙脱石向伊利石转化,往往与区域性的大型构造事件带来的幕式热流体活动或热传导有关(Uysal *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2007)。自生伊利石定年主要有 K-Ar 法、Ar-Ar 法及 Rb-Sr 等时线法 3 种手段。Ar-Ar 法与 K-Ar 法对比起来,具有较为明显的优势,样品需求量小。但由于伊利石样品需要照射,因而 K-Ar 法、Ar-Ar 法也面临一些技术难题,例如 Ar 原子核反冲丢失、实验周期长、有机质纯化、陆源矿物汇入等问题(Uysal *et al.*, 2001)。Rb-Sr 等时线法是自生伊利石年代学研究的另一种有效方法,但是需要确保等时线上的样品都是同一期流体活动的产物。

此外,盆地流体的活动会导致砂岩储层中的钾长石矿物形成次生加大边。20世纪末发展起来的激光显微探针 Ar-Ar 定年法,可以准确地测定不同期次钾长石次生加大边的年龄,进而恢复盆地流体活动历史(Mark *et al.*, 2005, 2007, 2008)。Mark *et al.*(2005)利用该技术成功确定了大西洋边缘盆地 3 期流体活动年代。该方法的优点在于样品用量小,可直接在光片上测年,避免陆源矿物的混入,并可实现微区原位分析。但是由于后期地质作用的复杂性,钾长石自生加大边中的钾和氩封闭体系往往被破坏,此类样品不宜用于定年(Mark *et al.*, 2008)。

据此,自生富钾矿物年代学研究成为确定盆地流体活动历史的有效方法。然而需要指出的是,该方法是流体年代学分析的一种间接方法,查明自生伊利石转化及钾长石加大边形成过程的主控因素是该方法得以成功应用的前提。该方法在碎屑岩沉积盆地中有所应用,并不适用于碳酸盐岩沉积盆地(Uysal *et al.*, 2001)。

2.3 同位素稀释法方解石 U-Pb 测年法

自生方解石是流体活动的直接产物,在含油气盆地中的砂岩、泥岩、白云岩中广泛分布,常与构造活动相关,沿断裂、节理等有空间的裂缝生长发育。这些方解石充填物可以准确记录盆地经历的流体活动,对其展开年代学分析可以准确确定盆地流体活动年代及演化过程。在此基础上,运用微量元素地球化学和稳定同位素分析可以查明盆地流体的来源、温度和演化过程。在方解石年代学研究方面,同位素稀释法方解石 U-Pb 测年法运用最为广泛(Smith *et al.*, 1991; Jahn and Cuvelier, 1994)(图 1)。其定年原理为:样品中的 U 同位素会自发地发生衰变形成 Pb 的同位素,即²³⁸U 和²³⁵U 经放射性衰变分别形成稳定同位素²⁰⁶Pb 和²⁰⁷Pb,据此可以测定放射性成因的子体同位素含量进而确定其形成年龄。当方解石中 U 和 Pb 元素的含量较低时,同位素稀释法可以通过增大样品量的方式,成倍提高同位素信号,这也是同位素稀释法方解石 U-Pb 测年技术在方解石定年中应用广泛的原因。

与其他等时线定年类似,同位素稀释法方解石 U-Pb 测年得以成功的前提是:等时线上各个样品是同期流体的活动产物,而且样品之间的 U/Pb(²³⁸U/²⁰⁴Pb 或²³⁸U/²⁰⁶Pb)比值差异较大(图 1)。在火山岩年代学研究中,前人通常挑选岩石样品中不同矿物组分(如长石、辉石等),进而利用 Rb-Sr 或 Sm-Nd 等时线定年法确定其形成年龄,原因就在于不同矿物组分的 Rb/Sr 或 Sm/Nd 比值差异大。虽然碳酸盐岩样品内部并不含有多种矿物,但是 U 的碳酸盐/海水分配系数也显著高于 Pb 的相应值,加上流体的非均质性较强,这些因素导致自生碳酸盐岩中²³⁸U/²⁰⁴Pb 的比值非常高,最大值与最小值可以相差 3~4 个数量级,是开展等时线定年的理想材料。

自 Moorbathe *et al.*(1987)首次运用同位素稀释法确定石灰岩形成年龄以来,同位素稀释法 U-Pb 测年在方解石、白云石等碳酸盐岩矿物中得到了广泛应用。在 20 世纪,受测试水平的限制,该方法主要应用于 U 和 Pb 元素含量在 1×10^{-6} 以上的碳酸盐

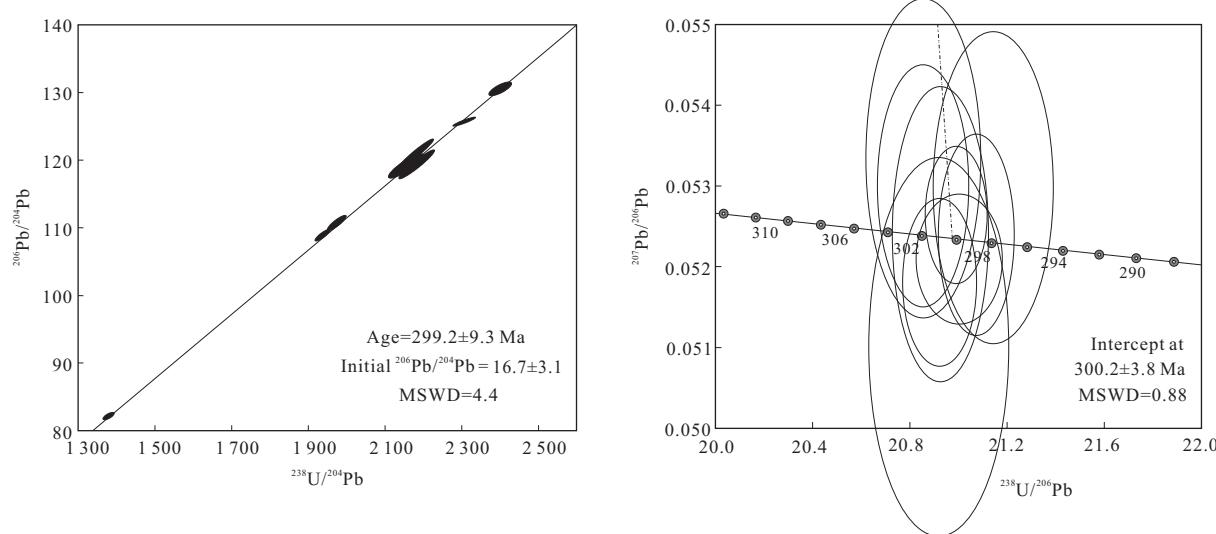


图 1 同位素稀释法方解石 U-Pb 测年典型实例

Fig.1 The typical example of calcite ages using isotope dilution U-Pb isochrones approach
据 Rasbury *et al.* (2004)

岩样品中(Babinski *et al.*, 1995; Jahn and Simonson 1995).在 1991 年,Smith 首次将该定年技术应用于低铀含量(10^{-9} 级别)的自生碳酸盐岩样品并获得成功,随后该定年技术在自生方解石、珊瑚、石笋定年中被广泛应用(表 1).与其他碳酸盐岩矿物相比,方解石样品中 U 的含量普遍较低,测试难度更大,Israelson *et al.*(1996)首次报道黑色页岩中方解石的 U-Pb 等时线年龄,样品中 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 比值的变化范围很大,最大值与最小值比值达 28 800.随后,该方法被广泛应用于沉积盆地流体演化、成岩过程、以及古气候和考古等研究领域中(Rasbury *et al.*, 1997; Luczaj and Goldstein, 2000; Becker *et al.*, 2002; Neymark *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2014; Pisapia *et al.*, 2017; Godeau *et al.*, 2018; Hansman *et al.*, 2018; Pagel *et al.*, 2018). Woodhead and Pickering(2012)对前人研究做了系统总结,指出同位素稀释法 U-Pb 定年过程中,微观研究对于提高定年的成功率至关重要.通过薄片观察、X 射线荧光光谱分析、生长轨迹分析、激光烧蚀扫描等微观研究手段,能准确判定样品形成期次,挑选出同期流体活动的产物.进而结合激光烧蚀扫描手段获得的 U、Pb、Sr、Ca 等元素的测试结果挑选 U/Pb 比值差异大、普通 Pb 含量低的样品开展年代学分析(表 2).同位素稀释法方解石 U-Pb 测年法确定的最老的方解石样品为 292.3 Ma(Becker, 2001),最年轻方解石(或文石)年龄低至 0.248 Ma(Richards *et al.*,

1998),测量误差通常 $< 4\%$.笔者统计发现不同区域的方解石样品中 U 含量差异很大,通常情况下 $< 2 \times 10^{-6}$,而一些纯净的方解石样品中 U 含量低至 5×10^{-9} (Polyak *et al.*, 2008)(表 2).

在 U-Pb 等时线定年方面,研究最多的应属硅酸盐矿物及副矿物,而针对自生方解石的同位素稀释法 U-Pb 相对偏少,原因在于:(1)该方法费时费力,需要经过岩石磨片、微观分析、激光烧蚀扫描、微钻取样、化学溶解、质谱测量等流程才能完成测试,耗时长达半年之久(Woodhead and Pickering, 2012).(2)成功率并不高,一方面需要保证等时线上的样品来自于同一期流体的产物,另一方面还需要保证样品之间的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 差异大,才可能获得可靠的年龄.此外,获得高精度的年龄数据还需要足够高的 U 和 Pb 的测试信号,通常自生方解石中的 U 含量 $< 1 \times 10^{-6}$,增大样品量是提高信号的唯一办法,但是增大样品量势必会影响样品的纯度.一旦有其他期次流体方解石或者围岩的混入,所得到的年龄是混合年龄,没有地质意义(Wang *et al.*, 1998).(3)因为一般方解石 U-Pb 含量极低,同位素稀释法用样量大,Pb 含量难以满足要求,所以至今国际上只有少数几家实验室建立流程并报道成功实例,在国内依旧是空白.(4)该方法在碳酸盐岩热液流体研究中效果更差,因为此类盆地流体活动具有明显的多期次性(有的方解石脉体或胶结物在厘米至毫米尺度上就能观察出多个期次,并被新的激光原位

表2 同位素稀释法方解石U-Pb测年代表性数据汇总

Table 2 Representative data of calcite using isotope dilution U-Pb isochrone approach

U-Pb年龄(Ma)	误差(Ma)	加权平均方差	U最大含量(10^{-6})	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$	样品类型	文献
0.83	0.05	0.86	0.003	18 638~226 350	洞穴方解石	Polyak <i>et al.</i> (2008)
2.11	0.06	2.8	0.49	20 000~120 000	方解石	Walker <i>et al.</i> (2006)
2.17	0.06	7.9	1.34	3 000~90 000	方解石	Walker <i>et al.</i> (2006)
2.19	0.47	1.6	0.001	5 849~13 744	洞穴方解石	Polyak <i>et al.</i> (2008)
2.24	0.08	85	1.71	6 000~50 000	方解石	Walker <i>et al.</i> (2006)
2.68	0.49	0.53	0.001	3 056~5 420	洞穴方解石	Polyak <i>et al.</i> (2008)
3.43	0.43	2.3	0.004	186~940	洞穴方解石	Polyak <i>et al.</i> (2008)
3.77	0.09	0.66	1.2	52 485~224 120	石笋方解石	Woodhead <i>et al.</i> (2006)
3.83	0.11	0.17	1.44	36 026~1 480 200	石笋方解石	Woodhead <i>et al.</i> (2006)
4.09	0.12	2.1	2.02	33 511~170 230	石笋方解石	Woodhead <i>et al.</i> (2006)
14.81	0.39	2.8	169	1 961~6 510	石灰岩方解石	Cole <i>et al.</i> (2005)
15.30	0.25	2.9	175	2 707~5 891	石灰岩方解石	Cole <i>et al.</i> (2005)
16.14	0.40	31	30.7	123.5~427.2	石灰岩方解石	Cole <i>et al.</i> (2005)
16.24	0.23	15	162	401~2584	石灰岩方解石	Cole <i>et al.</i> (2005)
80.9	11	30	0.6	22~122	方解石	Wang <i>et al.</i> (1998)
91.7	1.9	126	2	7.3~3 725	洞穴方解石	Lundberg <i>et al.</i> (2000)
211.9	2.1	2.67	2.7	114~617	方解石	Wang <i>et al.</i> (1998)
212.4	3.4	3.5	2.5	7.4~364	方解石	Wang <i>et al.</i> (1998)
271	19	877	33	637~1615	方解石	Becker (2001)
292.3	6.5	83	16.3	356~792	方解石	Becker (2001)

U-Pb定年法证实),导致储层非均质性强,甄别和提取同一期次的流体产物非常困难(金之钩等,2013).

2.4 其他研究方法

除了上述盆地流体研究方法外,方解石U-Th定年法、ESR年代学研究方法在盆地流体研究中也有所应用,但是应用范围有限.方解石U-Th定年法可以准确确定50万年以内的方解石样品,测试精度很高,该方法可以准确恢复盆地50万年以内的流体活动历史(Zhao *et al.*, 2009; Uysal *et al.*, 2011).此外,国内外还有些学者将ESR方解石定年技术应用于盆地流体研究中,该方法测年的年限较长,可从几千年到几百万年,但是该方法主要应用于断层活动带形成的大块方解石(王鹏昊等,2013),获得可靠的古剂量值是得到准确年龄的前提,在盆地流体演化中应用并不多.除此之外,近些年激光原位方解石U-Pb定年技术得到了迅速发展,并成为盆地流体研究的重要方法.

3 激光原位方解石U-Pb定年技术

3.1 定年的基本原理

激光原位方解石U-Pb定年法的基本原理与同

位素稀释法方解石U-Pb测年法一致,即放射性的 ^{238}U 和 ^{235}U 通过一系列的衰变产生 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb ,从而引起Pb同位素异常来计算样品的地质年龄. ^{238}U 和 ^{235}U 都为地球的长半衰期元素, ^{238}U 的丰度占U元素的99.276%,半衰期为 4.47×10^9 ,而 ^{235}U 的丰度为0.72%,半衰期为 7.03×10^8 .其一般的衰变方程为:

$$(206\text{Pb}_m = 206\text{Pb}_i + 238\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1)), \quad (1)$$

$$(207\text{Pb}_m = 207\text{Pb}_i + 235\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1)), \quad (2)$$

(1)和(2)式中 $^{206}\text{Pb}_m$ 和 $^{207}\text{Pb}_m$ 分别代表矿物或岩石中现今的Pb同位素含量, ^{238}U 和 ^{235}U 为矿物或岩石中现今的U同位素含量,而 $^{206}\text{Pb}_i$ 和 $^{207}\text{Pb}_i$ 分别代表矿物或者岩石形成时最初具有的 ^{206}Pb 和 ^{207}Pb 的含量, λ_{238} 和 λ_{235} 分别对应于 ^{238}U 和 ^{235}U 的衰变常数, t 是矿物或者岩石形成后的年龄.因为 ^{204}Pb 不是放射成因的,样品中的含量与初始值一致,因此上式可以改写为:

$$(206\text{Pb}/204\text{Pb})_m = (206\text{Pb}/204\text{Pb})_i + 238\text{U}/204\text{Pb}(e^{\lambda_{238}t} - 1), \quad (3)$$

$$(207\text{Pb}/204\text{Pb})_m = (207\text{Pb}/204\text{Pb})_i + 235\text{U}/204\text{Pb}(e^{\lambda_{235}t} - 1). \quad (4)$$

从(3)和(4)可知,一个样品可以同时获得两个

不同的年龄方程,据此可以进行结果可靠性的内部检验。然而,在大多数情况下,这两种年龄是不一致的,原因通常在于普通铅扣除不当,或者体系没有保持封闭(Hiess *et al.*, 2012)。这时就需要进一步通过 U-Pb 谐和曲线图来计算样品形成年龄,在激光原位方解石 U-Pb 定年中应用最为广泛的是 Tera-Wasserburg 谐和曲线,其横坐标为 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$,纵坐标为 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 。该方法通过拟合出的不谐和线(discordia)和 TW 谐和曲线(concordia)的下交点位置确定样品的年龄(即下交点年龄),不需要对 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值完成普通铅扣除,谐和曲线上交点数值为 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 初始值。

方解石样品经过切样后,用环氧树脂浇铸在一个底座上,经过细致抛光等手续完成制靶后,再经过仔细的清洗,即可上机测试。上机过程中,对样品进行定位并编制程序实现自动测量。激光微束聚焦于方解石样品表面,使其溶蚀气化。由载气将样品微小颗粒送入等离子体中电离,再经过质谱系统完成质量过滤,最后用接收器分别检测不同质荷比的离子。得到测试数据后,利用 Isoplot 软件完成误差校正,得到样品年龄。

3.2 激光原位方解石 U-Pb 定年特点

在同位素年代学研究领域,运用最为广泛的方法是锆石激光 U-Pb 定年法,激光剥蚀高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(LA-HR-ICPMS)是常用的测试设备。与同位素稀释法质谱测量设备相比,该测试技术具有空间分辨率高、测试效率高的优势,可用于矿物或岩石的微区分析。20 世纪,激光剥蚀技术得到迅速发展,被广泛应用到锆石等富铀矿物的年代学研究中,以研究地球和行星物质形成历史和演化规律,对于探究重大地质事件发生发展、古环境变化、生物群演化等科学问题有重要意义。然而,需要指出的是,方解石激光原位 U-Pb 定年虽然在测年原理上与锆石激光原位 U-Pb 定年上一致,均是基于 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{232}Th 的放射性衰变原理。然而其测试难点在于方解石中的 U、Pb 含量普遍比锆石低 2~4 个数量级,锆石矿物中 U 元素的含量通常在 10×10^{-6} 以上,平均约为 200×10^{-6} ,而方解石中铀的含量通常低于 1×10^{-6} ,大多数样品铀的含量都小于 100×10^{-9} 。这也意味着,对方解石开展激光原位 U-Pb 年代学分析时,其测试信号只有锆石的 $1/100 \sim 1/10000$,因此获取高精度的年龄数据难度大。另一方面,方解石普通铅在样品铅总量中占的比例一般比锆石高得多,给普通铅的扣除带来很大难

处。正因为如此,在 2010 年以前方解石以及碳酸盐岩的定年主要依赖于同位素稀释法给出的 U-Pb 铀铅等时线或不谐和线与 Tera-Wasserburg 反向谐和线的下交点来确定年龄。而且该方法主要应用于石笋或纯净碳酸盐的研究中,因为与碳酸盐储层胶结物相比,石笋或纯净碳酸盐往往普通铅非常低,因此具有更高的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ 或 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值,另外石笋生长快、年龄单一、没有多期次,这是获得高精度年龄数据的前提(Rasbury and Cole, 2009)。研究表明,在方解石结晶过程中 U 和 Pb 的分布是极不均匀的,均有很强的非均质性,在毫米尺度上 U/Pb 比值变化很大,最大值与最小值的比值可以达到 1000 倍(Roberts and Walker, 2016)。因此通过激光原位 U-Pb 定年,在空间上实现高分辨率样品测试,可以获取 U/Pb 比值差异大的数据,拟合出理想的不谐和线(discordia),进而获得高精度的年代学数据。

3.3 激光原位方解石 U-Pb 定年研究进展

最近几年来,随着测试设备的精度逐渐提高,一些国外同位素年代学实验室(例如 NERC Isotope Geosciences Laboratory)开始尝试开发低铀矿物激光原位 U-Pb 定年技术,并获得成功(Li *et al.*, 2014; Coogan *et al.*, 2016; Ring and Gerdts, 2016; Roberts and Walker, 2016; Goodfellow *et al.*, 2017; Nuriel *et al.*, 2017; Godeau *et al.*, 2018; Hansman *et al.*, 2018; Pagel *et al.*, 2018)。Li *et al.*(2014)联合使用同位素稀释法碳酸盐 U-Pb 定年法(热电离质谱仪(TIMS)上完成)和激光原位碳酸盐岩 U-Pb 定年法(激光剥蚀多接收器电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)上完成),对成岩阶段形成的方解石脉展开年代学对比分析。结果显示同位素稀释法获得的方解石胶结物 IS1 的年龄为 171 ± 16 Ma(MSWD = 0.51),激光原位碳酸盐岩 U-Pb 定年获得的年龄为 165.5 ± 3.3 Ma(MSWD = 1.6),两年龄在误差范围内保持一致。而且激光原位 U-Pb 定年法获得的年龄数据精度更高,该研究在 NERC Isotope Geosciences Laboratory 完成,开启了激光原位碳酸盐岩 U-Pb 年代分析的大门。Roberts *et al.*(2017)联合使用方解石同位素稀释法(图 2a)和激光原位(图 2b)定年技术,对 WC-1 开展了年代学对比分析,两种测试手段获得的年龄一致,而且激光原位方解石定年技术测试精度更高(图 2)。以上对比研究表明,在开展方解石年代学分析时,激光原位方解石定年法具有更高的精度和效率,应用前景好。

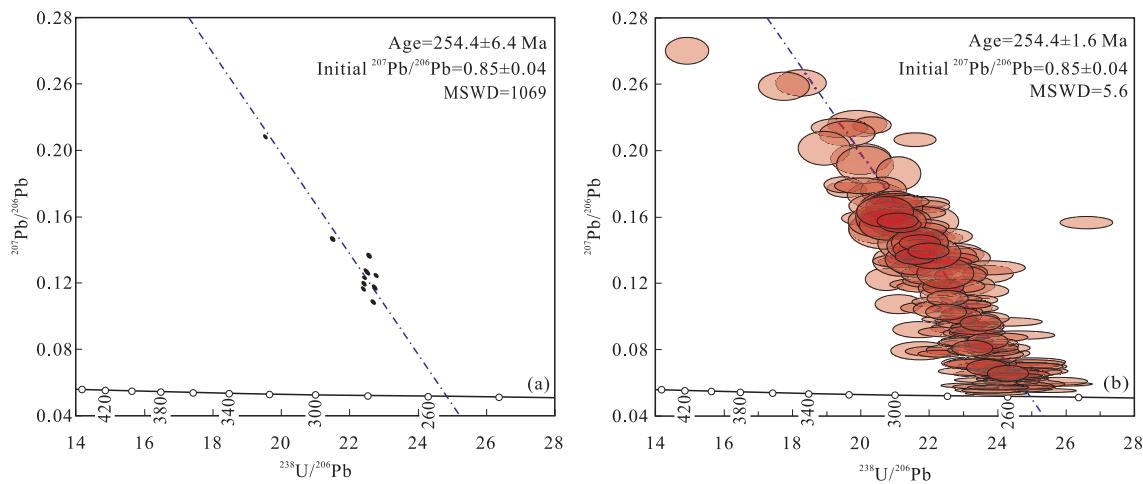


图2 同位素稀释法方解石U-Pb定年(a)与激光原位法(b)测试结果对比

Fig.2 The comparison between ID-IRMS U-Pb data (a) and in-situ LA-ICPMS data (b)

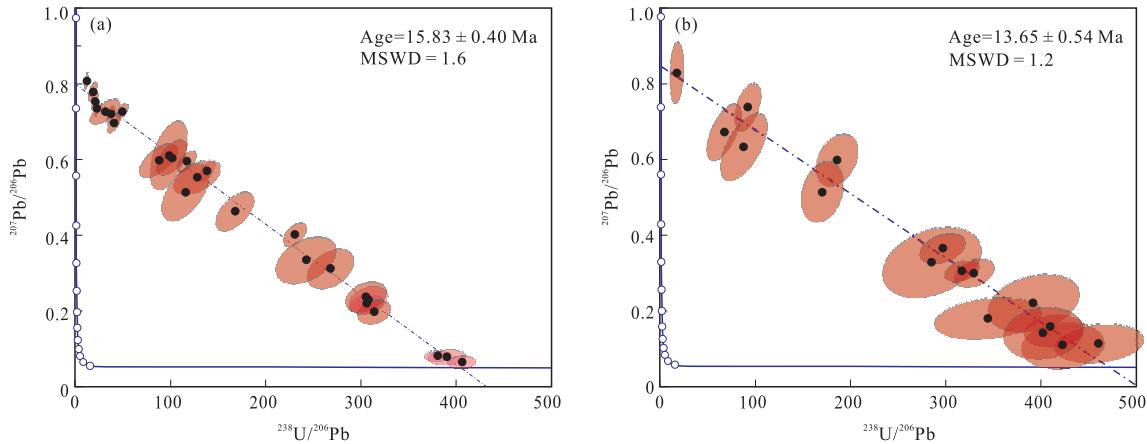
据 Robert *et al.*(2017)

图3 运用激光原位方解石U-Pb定年成功确定盆地断层活动带流体活动历史典型实例

Fig.3 The typical example showing the application of in-situ U-Pb dating method to reconstruct the history of fluid flow events in the sedimentary basin

数据来自 Nuriel *et al.*(2017)

随后,激光原位方解石定年法被广泛用于恢复盆地流体活动历史。Coogan *et al.* (2016)对深海钻探计划的12个方解石脉样品展开了激光原位方解石年代学研究,研究获得了81.5 Ma、86 Ma、92 Ma、115 Ma等多组年龄,揭示了上洋壳中碳酸盐岩矿物的形成年龄,有利于揭示洋壳形成过程中的矿物演化。Roberts and Walker(2016)对北大西洋边界断层中的方解石脉开展激光原位U-Pb定年,准确揭示了断层活动历史和主要的深部流体事件。2016年,University of California、University of Queensland也开始了激光原位碳酸盐岩U-Pb定年技术研发,并获得成功。Nuriel *et al.*(2017)对断裂活动带的方

解石脉体开展激光原位碳酸盐岩U-Pb年代学分析,得到了15.83 Ma、13.65 Ma、12.7 Ma等多组方解石脉年龄,成功确定了断层活动历史,并报告了来自以色列的洞穴钙板标样样品ASH-15D的年代学数据(图3)。University of Queensland放射性同位素超净实验室对塔里木盆地、四川盆地碳酸盐岩储层中的方解石展开激光原位U-Pb年代学测试,成功确定盆地流体活动历史。

3.4 激光原位方解石U-Pb定年测试技术与设备

与同位素稀释法相比,激光原位方解石U-Pb定年技术中样品处理过程相对简单,不需要利用化学分析分离出样品中U和Pb元素,因此测试周期

比同位素稀释法要短得多。在仪器设备的选择上,有 LA-HR-ICPMS 和 LA-MC-ICPMS 之分,两者激光部分没有区别,其区别在于质谱测试部分。与 HR-ICPMS 相比,MC-ICPMS 装备了多个法拉第杯,实现了同位素的高精度同时测量,而不是 HR-ICPMS 的顺序扫描测量。由此,MC-ICPMS 的测试精度较 HR-ICPMS 有极大的提高,同时又拥有离子化效率更高的 ICP 离子源,常被用于高精度同位素比值的测定。目前常用的 HR-ICPMS 有热电的 Elements 和 Nu Instruments 的 Attom 等型号,常用的 MC-ICPMS 有 Nu Plasma 和热电的 Neptune 等型号。

已发表的年龄数据表明,LA-MC-ICPMS 在开展方解石激光原位 U-Pb 定年时,比 LA-HR-ICPMS 具有更高的精度,这与仪器本身的灵敏度和接收器配置有关(表 2)。由于灵敏度原因,LA-HR-ICPMS 往往使用 $200 \mu\text{m}$ 激光束,而 LA-MC-ICPMS 往往使用 $100 \mu\text{m}$ 激光束,后者面积只有前者的 $1/4$,分辨率提高了 4 倍。当方解石中 U 的含量高于 0.1×10^{-6} 时,LA-HR-ICPMS 可以达到较高的精度,样品测试的百分误差率低于 5%。而且方解石中铀含量越高,获得年龄的测试精度也越高。而对于铀含量低于 0.05×10^{-6} 的样品,LA-HR-ICPMS 获得年龄的误差率通常大于 10%(Roberts and Walker, 2016)(表 2)。

值得一提的是,University of Queensland 针对方解石激光原位定年法的实际需要优化了其 Nu Plasma II MC-ICPMS 的接收器配置,该仪器在低质量数一侧配了 5 个电子倍增器,可以同时接收 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 、 $^{204}(\text{Pb}+\text{Hg})$ 和 ^{202}Hg 五个不同质量数的同位素。在高质量数最外侧配了高灵敏度法拉第杯($10^{12} \Omega$)和电子倍增器,二者可以相互切换,能满足铀含量极低的方解石 U-Pb 定年。比如,即使样品的 U 含量只有 $1 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$,该仪器依旧能够对其 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值进行精确测量,确保年龄精度。

4 激光原位方解石年代学的发展趋势与展望

激光原位方解石 U-Pb 定年技术近年来发展非常迅速,成为同位素年代学领域的研究热点。碳酸盐岩沉积盆地油气资源丰富,岩溶、溶蚀与破裂是世界上大型碳酸盐岩盆地储层形成过程中经历的主要作

用类型,这些过程都伴随着流体的活动,也导致了碳酸盐岩储层的非均质性。与世界上其他工业油气田的碳酸盐岩盆地相比,我国碳酸盐岩沉积盆地构造运动更复杂,非均质性更强。前期对流体活动历史的研究主要依附于流体包裹体分析,该方法只能确定盆地经历的主要流体事件,很难完整恢复盆地经历的所有流体事件,更无法确定流体事件活动年代。此外,我国碳酸盐岩沉积盆地流体活动往往表现为多期多阶段性,流体活动频繁。以往研究主要在微观鉴定的基础上,利用微钻手段获取方解石样品,该方法空间分辨率较低,采样过程中很难将不同期次的流体产物分开。激光原位方解石 U-Pb 定年的优势在于原位分析,空间分辨率高达 $50 \mu\text{m}$,因此该技术更有利实现流体期次精确划分,并获得精确的流体活动年代。因此,激光原位方解石 U-Pb 定年技术在碳酸盐岩沉积盆地的流体年代学研究中具有光明的前景,为储层演化规律及其非均质性成因分析提供新思路和新方法。

激光原位方解石 U-Pb 定年技术起步较晚,对设备要求较高,该方法还存在一些亟需解决的问题。例如,目前报道的实验数据仅仅来自 3 家实验室,而且不同实验室实验结果缺乏相互校验。未来势必有更多的实验室开展此类研究,并逐步实现相关参数的标准化和实验流程的标准化。再者,目前该技术缺乏可够选取的标样,各个实验室使用的标样种类很有限,并且标样没有相互共享。理想的方解石标样需要满足以下条件:样品均一性好,放射性 Pb 同位素含量高,普通 Pb 的含量低,U 同位素的信号适中,与测试样品中 U 含量相差不大(Chew *et al.*, 2014)。Nuriel *et al.*(2017)使用以色列的高纯度洞穴钙板(ASH15D)作为测试标样,利用同位素稀释法获得的该标样的年龄为 $3.001 \pm 0.012 \text{ Ma}$,并在墨尔本大学、利兹大学和牛津大学 3 个实验室相互验证。NERC Isotope Geosciences Laboratory 主要将德克萨斯西部 Delaware 盆地断层带的 WC-1 样品作为激光原位方解石定年标样,其年龄为 $254.46 \pm 6.4 \text{ Ma}$,可作为数据标准化时使用(Li *et al.*, 2014; Coogan *et al.*, 2016; Roberts and Walker, 2016)。随后,University of Queensland 在开展激光原位 U-Pb 年代学研究中采用了 ASH15D 标样,并通过数十次对测,标定了其实验室工作标样 AHX-1 的年龄,获得加权平均值为 $209.2 \pm 1.3 \text{ Ma}$ 。AHX-1 来自塔里木盆地寒武系孔洞充填方解石,U 平均含量只有 0.14×10^{-6} ,普通铅非常低,是理想的标样。以

表3 激光原位解石U-Pb定年设备LA-ICPMS和LA-MC-ICPMS精度对比数据

Table 3 The comparison between in-situ LA-ICPMS and LA-MC-ICPMS U-Pb calcite data

样品名	U(10^{-6})	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	t (Ma)	$\pm 2\sigma$	误差率	加权平均方差	点数	数据来源	仪器类型
SFN-1	0.600	23~406	0.07~0.81	15.83	0.4	3%	1.6	26	Nuriel <i>et al.</i> (2017)	LA-MC-ICPMS
SFN-4	0.130	17~422	0.11~0.83	13.65	0.5	4%	1.2	16	Nuriel <i>et al.</i> (2017)	LA-MC-ICPMS
YG3	0.350	4.4~358	0.09~0.77	16.97	0.6	4%	2.3	48	Nuriel <i>et al.</i> (2017)	LA-MC-ICPMS
YF4c	1.200	1.3~266	0.33~0.82	15.53	0.5	3%	0.89	47	Nuriel <i>et al.</i> (2017)	LA-MC-ICPMS
AHX-1	0.140	0.50~32	0.08~0.86	209.2	0.83	<1%	3.2	85	未发表数据	LA-MC-ICPMS
595B-2R1-84-95	0.013	0.92~8.71	0.74~0.85	115	16	14%	1.5	18	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
595B-3R2-12-18	0.019	2.71~20.5	0.62~0.83	86	14	16%	6.6	41	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
543-16R6-114.5-118	0.050	1.51~43.9	0.41~0.85	91.3	4.9	5%	1.5	42	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
417D-27R4-61	0.124	0.96~58.4	0.09~0.82	103.9	3.1	3%	0.31	18	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
418A-15R3-144	0.534	0.43~49.4	0.09~0.82	121.9	3.8	3%	4.8	28	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
417D-31R4-8	2.460	18.7~52.4	0.06~0.54	127.5	4.7	4%	5.3	53	Coogan <i>et al.</i> (2016)	LA-HR-ICPMS
TJN-6-1	0.108	121~162	0.12~0.28	37.7	1.9	5%	2.4	35	Roberts and Walker (2016)	LA-HR-ICPMS
MOL-1-2	0.037	22.2~144	0.05~0.40	40.1	4.8	12%	5.3	29	Roberts and Walker (2016)	LA-HR-ICPMS

209.2 ± 1.3 Ma 为标准, University of Queensland 反复测定的 WC-1 标样结果都在 254.46 ± 6.4 Ma 的误差范围之内, 但 AHX-1 的数据一致性更高。在未来的研究中, 期待这些标样可以在不同的实验室共享, 推动测试参数标准化进程。

在前期的探索中笔者也意识到, 激光原位方解石 U-Pb 定年技术能否获得成功很大程度上取决于前期基础工作的细致程度。这些基础工作包括岩心观察与描述、野外剖面实测、样品采集、铸体薄片、阴极发光、扫描电镜观察等。通过这些微观鉴定和成岩观察, 配合细致的野外地质调查和取样, 进而准确划分方解石形成期次, 是激光原位方解石 U-Pb 定年技术成功应用的关键, 应引起重视。

5 结论

(1) 流体活动控制着盆地中的物质演变和能量再分配过程, 与盆地内油气的生成、运移和成藏关系密切, 因此沉积盆地流体活动及其成岩成藏响应研究显得尤为重要。然而在流体年代学研究方面, 缺乏直接的定年技术, 对盆地油气成藏理论提出了诸多挑战。

(2) 方解石是盆地流体活动的直接产物, 对其展开年代学研究可以准确揭示盆地流体活动历史。同位素稀释法方解石 U-Pb 测年法虽然在一些含油气盆地中成功应用, 但总体来说该方法耗时长、成功率较低, 只有等时线上所有样品来自同一流体产物且 U/Pb 差异足够大才有可能获得成功。

(3) 随着质谱分辨率的提高, 激光原位方解石 U-Pb 定年技术在盆地流体研究中得以成功应用, 其具有空间分辨率高、测试效率高的优势, 有利于实现流体期次精确划分并准确揭示盆地流体演化历史, 在含油气盆地流体年代学研究领域具有光明的前景, 将是盆地流体年代学未来的重要发展方向。在测试仪器的选取上, LA-HR-ICPMS 可以准确测定铀含量高于 0.1×10^{-6} 的方解石样品年代。然而, 对于 U 含量低于 0.05×10^{-6} 的样品, 只有 LA-MC-ICPMS 才能满足测试精度需求。

(4) 近些年激光原位方解石 U-Pb 定年技术飞速发展, 但是也面临一些难题, 例如可用标样偏少、缺乏国际化标样、测试参数和干扰校正缺乏标准等, 说明该测年技术有待完善。此外, 详细的微观鉴定和成岩观察是激光原位方解石 U-Pb 定年技术成功应用的前提。

References

- Babinski, M., Chemale, F., van Schmus, W.R., 1995. The Pb/Pb Age of the Minas Supergroup Carbonate Rocks, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Precambrian Research*, 72 (3–4): 235–245. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00091-5](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00091-5)
- Becker, M.L., 2001. Evaluation of U Distributions and U-Pb Dating of Authigenic Sedimentary Materials: Correlation of Terrestrial and Marine Sedimentary Sequences (Dissertation). State University of New York, Stony Brook.
- Becker, M.L., Rasbury, E.T., Meyers, W.J., et al., 2002. U-Pb Calcite Age of the Late Permian Castile Formation, Delaware Basin: A Constraint on the Age of the Permian-Triassic Boundary (?). *Earth and Planetary Science Letters*, 203 (2): 681–689. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(02\)00877-4](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(02)00877-4)
- Chew, D. M., Petrus, J. A., Kamber, B. S., 2014. U-Pb LA-ICPMS Dating Using Accessory Mineral Standards with Variable Common Pb. *Chemical Geology*, 363: 185–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.006>
- Cole, J.M., Rasbury, E. T., Hanson, G. N., et al., 2005. Using U-Pb Ages of Miocene Tufa for Correlation in a Terrestrial Succession, Barstow Formation, California. *Geological Society of America Bulletin*, 117 (3): 276–287. <https://doi.org/10.1130/B25553.1>
- Coogan, L. A., Parrish, R. R., Roberts, N. M. W., 2016. Early Hydrothermal Carbon Uptake by the Upper Oceanic Crust: Insight from in-situ U-Pb Dating. *Geology*, 44 (2): 147–150. <https://doi.org/10.1130/g37212.1>
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006. Structurally Controlled Hydrothermal Dolomite Reservoir Facies: An Overview. *AAPG Bulletin*, 90 (11): 1641–1690. <https://doi.org/10.1306/05220605164>
- 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>
- Goodfellow, B.W., Viola, G., Bingen, B., et al., 2017. Palaeocene Faulting in SE Sweden from U-Pb Dating of Slick-enfibre Calcite. *Terra Nova*, 29 (5): 321–328. <https://doi.org/10.1111/ter.12280>
- Gu, J.Y., Fan, T.Z., Fang, H., et al., 2001. Fluid Migration and Oil Reservoirs in the Tarim Basin. *Geological Review*, 47 (2): 201–206 (in Chinese with English abstract).
- Guo, K., Zeng, J.H., Li, Y.H., et al., 2013. Geochemical Characteristics of Tectonic Fracture-Filling Calcite in Yanchang Formation of Longdong Area and Its Relation-

- ship with Hydrocarbon Fluid Flow. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 37(2):36—42 (in Chinese with English abstract).
- Han, J. F., Wang, Z. M., Pan, W. Q., et al., 2006. Petroleum Controlling Theory of Lunnan Paleohigh and Its Buried Hill Pool Exploration Technology, Tarim Basin. *Petroleum Exploration and Development*, 33(4):448—453 (in Chinese with English abstract).
- Hansman, R. J., Albert, R., Gerdes, A., et al., 2018. Absolute Ages of Multiple Generations of Brittle Structures by U-Pb Dating of Calcite. *Geology*, 46(3): 207—210. <https://doi.org/10.1130/g39822.1>
- Hiess, J., Condon, D. J., McLean, N., et al., 2012. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Systematics in Terrestrial Uranium-Bearing Minerals. *Science*, 335(6076): 1610—1614. <https://doi.org/10.1126/science.1215507>
- Hu, S. Y., Shi, S. Y., Wang, T. S., et al., 2016. Effect of Gypsum-Salt Environment on Hydrocarbon Generation, Reservoir-Forming and Hydrocarbon Accumulation in Carbonate Strata. *China Petroleum Exploration*, 21(2): 20—27 (in Chinese with English abstract).
- Israelson, C., Halliday, A. N., Buchardt, B., 1996. U-Pb Dating of Calcite Concretions from Cambrian Black Shales and the Phanerozoic Time Scale. *Earth and Planetary Science Letters*, 141(1): 153—159. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(96\)00071-4](https://doi.org/10.1016/0012-821x(96)00071-4)
- Jahn, B. M., Cuvelier, H., 1994. Pb-Pb and U-Pb Geochronology of Carbonate Rocks: An Assessment. *Chemical Geology*, 115(1—2): 125—151. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90149-x](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90149-x)
- Jahn, B. M., Simonson, B. M., 1995. Carbonate Pb-Pb Ages of the Wittenoom Formation and Carawine Dolomite, Hamersley Basin, Western Australia (with Implications for Their Correlation with the Transvaal Dolomite of South Africa). *Precambrian Research*, 72(3):247—261. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00092-6](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00092-6)
- Jiang, H., Zhang, Y. Q., Pan, W. Q., et al., 2013. Carbonate Reservoir Features and Karst Mode in the Yingmai-2 Well Field of Tabei Uplift. *Acta Petroleii Sinica*, 34(2): 232—238 (in Chinese with English abstract).
- Jin, Z. J., Zhang, L. P., Yang, L., et al., 2002. Primary Study of Geochemical Features of Deep Fluids and Their Effectiveness on Oil/Gas Reservoir Formation in Sedimentary Basins. *Earth Science*, 27(6):659—665 (in Chinese with English abstract).
- Jin, Z. J., Zhu, D. Y., Meng, Q. Q., et al., 2013. Hydrothermal Activities and Influences on Migration of Oil and Gas in Tarim Basin. *Acta Petrologica Sinica*, 29(3): 1048—1058 (in Chinese with English abstract).
- Li, M. C., Li, J., Wan, Y. J., et al., 2001. Fluids in the Sedimentary Basin. *Acta Petroleii Sinica*, 22(4): 13—17 (in Chinese with English abstract).
- Li, Q., Parrish, R. R., Horstwood, M. S. A., et al., 2014. U-Pb Dating of Cements in Mesozoic Ammonites. *Chemical Geology*, 376: 76—83. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.020>
- Li, Z., 2016. Research Frontiers of Fluid-Rock Interaction and Oil-Gas Formation in Deep-Buried Basins. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(5): 807—816 (in Chinese with English abstract).
- Liu, D. H., 1995. Fluid Inclusion Studies—An Effective Means for Basin Fluid Investigation. *Earth Science Frontiers*, 2(4): 149—154 (in Chinese with English abstract).
- Liu, E. T., Wang, H., Shen, N. P., et al., 2017. Formation of Authigenic Clay Minerals in Hydrothermal Events Developed Regions: A Case Study from the Fushan Depression, Beibuwan Basin. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36(1): 59—66 (in Chinese with English abstract).
- Liu, E. T., Wang, H., Uysal, I. T., et al., 2017. Paleogene Igneous Intrusion and Its Effect on Thermal Maturity of Organic-Rich Mudstones in the Beibuwan Basin, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 86: 733—750. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.026>
- Liu, S. G., Li, G. R., Li, J. C., et al., 2005. Fluid Cross Formation Flow and Gas Explosion Accumulation in Western Sichuan Foreland Basin, China. *Acta Geologica Sinica*, 79(5): 690—699 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H. Z., 1997. Ore-Forming Fluid. China Science and Technology Press, Beijing (in Chinese).
- Lu, Z. Y., Chen, H. H., Feng, Y., et al., 2015. Evidences of Multi-Episodically Paleo-Fluid Flow and Its Significance in Ordovician of Guchengxu Uplift, Tarim Basin. *Earth Science*, 40(9): 1529—1537 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2015.137>
- Luczaj, J. A., Goldstein, R. H., 2000. Diagenesis of the Lower Permian Krider Member, Southwest Kansas, U. S. A.: Fluid-Inclusion, U-Pb, and Fission-Track Evidence for Reflux Dolomitization during Latest Permian Time. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3): 762—773. <https://doi.org/10.1306/2dc40936-0e47-11d7-8643000102c1865d>
- Lundberg, J., Ford, D. C., Hill, C. A., 2000. A Preliminary U-Pb Date on Cave Spar, Big Canyon, Guadalupe Mountains, New Mexico, USA. *Journal of Cave and Karst Studies*, 62: 144—148.

- Ma, Y.S., Cai, X.Y., Zhao, P.R., 2011. The Research Status and Advances in Porosity Evolution and Diagenesis of Deep Carbonate Reservoir. *Earth Science Frontiers*, 18(4): 181—192 (in Chinese with English abstract).
- Mark, D.F., Green, P.F., Parnell, J., et al., 2008. Late Palaeozoic Hydrocarbon Migration through the Clair Field, West of Shetland, UK Atlantic Margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(10): 2510—2533. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.037>
- Mark, D.F., Parnell, J.P., Kelley, S.P., et al., 2005. Dating of Multistage Fluid Flow in Sandstones. *Science*, 309(5743): 2048—2051. <https://doi.org/10.1126/science.1116034>
- Mark, D.F., Parnell, J., Kelley, S.P., et al., 2007. Resolution of Regional Fluid Flow Related to Successive Orogenic Events on the Laurentian Margin. *Geology*, 35(6): 547. <https://doi.org/10.1130/g23388a.1>
- Moorbath, S., Taylor, P.N., Orpen, J.L., et al., 1987. First Direct Radiometric Dating of Archaean Stromatolitic Limestone. *Nature*, 326(6116): 865—867. <https://doi.org/10.1038/326865a0>
- Neymark, L.A., Amelin, Y., Paces, J.B., et al., 2002. U-Pb Ages of Secondary Silica at Yucca Mountain, Nevada: Implications for the Paleohydrology of the Unsaturated Zone. *Applied Geochemistry*, 17(6): 709—734. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(02\)00032-x](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(02)00032-x)
- Nuriel, P., Weinberger, R., Kylander-Clark, A.R.C., et al., 2017. The Onset of the Dead Sea Transform Based on Calcite Age–Strain Analyses. *Geology*, 45(7): 587—590. <https://doi.org/10.1130/g38903.1>
- Pagel, M., Bonifacie, M., Schneider, D.A., et al., 2018. Improving Paleohydrological and Diagenetic Reconstructions in Calcite Veins and Breccia of a Sedimentary Basin by Combining $\Delta_{47}\text{~T}$ Temperature, $\delta^{18}\text{O}$ Water and U-Pb Age. *Chemical Geology*, 481: 1—17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.026>
- Pisapia, C., Deschamps, P., Battani, A., et al., 2017. 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>
- Polyak, V., Hill, C., Asmerom, Y., 2008. Age and Evolution of the Grand Canyon Revealed by U-Pb Dating of Water Table-Type Speleothems. *Science*, 319(5868): 1377—1380. <https://doi.org/10.1126/science.1151248>
- Rasbury, E.T., Cole, J.M., 2009. Directly Dating Geologic Events: U-Pb Dating of Carbonates. *Reviews of Geophysics*, 47(3): RG3001. <https://doi.org/10.1029/2007rg000246>
- Rasbury, E.T., Hanson, G.N., Meyers, W.J., et al., 1997. Dating of the Time of Sedimentation Using U-Pb Ages for Paleosol Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7): 1525—1529. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00043-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00043-4)
- Rasbury, E.T., Ward, W.B., Hemming, N.G., et al., 2004. Concurrent U-Pb Age and Seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Value of a Marine Cement. *Earth and Planetary Science Letters*, 221: 355—371. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(04\)00105-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(04)00105-0)
- Richards, D.A., Bottrell, S.H., Cliff, R.A., et al., 1998. U-Pb Dating of a Speleothem of Quaternary Age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(23—24): 3683—3688. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00256-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00256-7)
- Ring, U., Gerdes, A., 2016. Kinematics of the Alpenrhein-Bodensee Graben System in the Central Alps: Oligocene/Miocene Transtension Due to Formation of the Western Alps Arc. *Tectonics*, 35(6): 1367—1391. <https://doi.org/10.1002/2015tc004085>
- Roberts, N.M.W., Rasbury, E.T., Parrish, R.R., et al., 2017. A Calcite Reference Material for LA-ICP-MS U-Pb Geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(7): 2807—2814. <https://doi.org/10.1002/2016gc006784>
- 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>
- Seewald, J.S., 1994. Evidence for Metastable Equilibrium between Hydrocarbons under Hydrothermal Conditions. *Nature*, 370(6487): 285—287. <https://doi.org/10.1038/370285a0>
- Shi, S.Y., Hu, S.Y., Liu, W., et al., 2015. Distinguishing Palaeokarst Period by Integrating Carbon–Oxygen Isotopes and Fluid Inclusion Characteristics. *Natural Gas Geoscience*, 26(2): 208—217 (in Chinese with English abstract).
- Smith, P.E., Farquhar, R.M., Hancock, R.G., 1991. Direct Radiometric Age Determination of Carbonate Diagenesis Using U-Pb in Secondary Calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4): 474—491. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(91\)90186-l](https://doi.org/10.1016/0012-821x(91)90186-l)
- Uysal, I.T., Feng, Y.X., Zhao, J.X., et al., 2011. Seismic Cycles Recorded in Late Quaternary Calcite Veins: Geochronological, Geochemical and Microstructural Evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(1—2): 84—96. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.039>
- Uysal, I.T., Golding, S.D., Thiede, D.S., 2001. K-Ar and Rb-

- Sr Dating of Authigenic Illite-Smectite in Late Permian Coal Measures, Queensland, Australia: Implication for Thermal History. *Chemical Geology*, 171(3-4): 195—211. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(00\)00247-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(00)00247-3)
- Walker, J., Cliff, R. A., Latham, A. G., 2006. U-Pb Isotopic Age of the StW 573 Hominid from Sterkfontein, South Africa. *Science*, 314 (5805): 1592—1594. <https://doi.org/10.1126/science.1132916>
- Wang, G., Qin, Y., Shen, J., et al., 2018. Dynamic-Change Laws of the Porosity and Permeability of Low- to Medium-Rank Coals under Heating and Pressurization Treatments in the Eastern Junggar Basin, China. *Journal of Earth Science*, 29(3): 607—615. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0908-4>
- Wang, J., Zhang, J., Zhong, W. B., et al., 2018. Sources of Ore-Forming Fluids from Tianbaoshan and Huize Pb-Zn Deposits in Yunnan-Sichuan-Guizhou Region, Southwest China: Evidence from Fluid Inclusions and He-Ar Isotopes. *Earth Science*, 43(6): 2076—2099 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.601>
- Wang, P. H., Tang, L. J., Qiu, H. J., et al., 2013. Chronology Evidence of ESR Dating for the Late Movements of the Piqiang Fault in the Tarim Basin and Its Geological Implication. *Oil & Gas Geology*, 34(1): 107—111 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. S., Rasbury, E. T., Hanson, G. N., et al., 1998. Using the U-Pb System of Calcrites to Date the Time of Sedimentation of Clastic Sedimentary Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(16): 2823—2835. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(98\)00201-4](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(98)00201-4)
- Woodhead, J., Hellstrom, J., Maas, R., et al., 2006. U-Pb Geochronology of Speleothems by MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology*, 1(3): 208—221. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.08.002>
- Woodhead, J., Pickering, R., 2012. Beyond 500 ka: Progress and Prospects in the U-Pb Chronology of Speleothems, and Their Application to Studies in Palaeoclimate, Human Evolution, Biodiversity and Tectonics. *Chemical Geology*, 322—323: 290—299. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.017>
- Worden, R. H., Coleman, M. L., Matray, J. M., 1999. Basin Scale Evolution of Formation Waters: A Diagenetic and Formation Water Study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17): 2513—2528. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00121-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00121-0)
- Xie, X. N., Cheng, J. M., Meng, Y. L., 2009. Basin Fluid Flow and Associated Diagenetic Processes. *Acta Sedimentologica Sinica*, 27(5): 863—871 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, W. D., Wu, X. B., Deng, X. H., et al., 2018. Fluid Inclusions Constraints on the Origin of the Xiaorequanzi Deposit in Eastern Tianshan. *Earth Science*, 43(9): 3036—3048 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.150>
- Zhao, J. X., Yu, K. F., Feng, Y. X., 2009. High-Precision ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th Disequilibrium Dating of the Recent Past: A Review. *Quaternary Geochronology*, 4(5): 423—433. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2009.01.012>
- Zhao, W. Z., Hu, S. Y., Wang, Z. C., et al., 2018. Petroleum Geological Conditions and Exploration Importance of Proterozoic to Cambrian in China. *Petroleum Exploration and Development*, 45(1): 1—13 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z. J., Luo, J. H., Zhang, Y. B., et al., 2011. Lithofacies Paleogeography of Cambrian Sequences in the Tarim Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 32(6): 937—948 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, R. C., Peng, J., Gao, H. C., et al., 2003. Analysis of Fracture Active Stages, Heat Fluid Nature and the Process of Forming Reservoir in Western Sichuan Sag. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 30(6): 551—558 (in Chinese with English abstract).
- ## 附中文参考文献
- 顾家裕,范土芝,方辉,等,2001.塔里木盆地流体与油气藏.地质论评,47(2):201—206.
- 郭凯,曾溅辉,李元昊,等,2013.陇东地区延长组构造裂缝方解石脉特征及其与烃类流体活动的关系.中国石油大学学报(自然科学版),37(2):36—42.
- 韩剑发,王招明,潘文庆,等,2006.轮南古隆起控油理论及其潜山准层状油气藏勘探.石油勘探与开发,33(4):448—453.
- 胡素云,石书缘,王铜山,等,2016.膏盐环境对碳酸盐岩层系成烃、成储和成藏的影响.中国石油勘探,21(2):20—27.
- 姜华,张艳秋,潘文庆,等,2013.塔北隆起英买2井区碳酸盐岩储层特征及岩溶模式.石油学报,34(2):232—238.
- 金之钧,张刘平,杨雷,等,2002.沉积盆地深部流体的地球化学特征及油气成藏效应.地球科学,27(6):659—665.
- 金之钧,朱东亚,孟庆强,等,2013.塔里木盆地热液流体活动及其对油气运移的影响.岩石学报,29(3):1048—1058.
- 李明诚,李剑,万玉金,等,2001.沉积盆地中的流体.石油学报,22(4):13—17.
- 李忠,2016.盆地深层流体—岩石作用与油气形成研究前沿.

- 矿物岩石地球化学通报,35(5):807—816.
- 刘德汉,1995.包裹体研究——盆地流体追踪的有力工具.地学前缘,2(4):149—154.
- 刘恩涛,王华,沈能平,等,2017.热事件发育地区自生黏土矿物形成过程分析:以北部湾盆地福山凹陷为例.矿物岩石地球化学通报,36(1):59—66.
- 刘树根,李国蓉,李巨初,等,2005.川西前陆盆地流体的跨层流动和天然气爆发式成藏.地质学报,79(5):690—699.
- 卢焕章,1997.成矿流体.北京:中国科学技术出版社.
- 鲁子野,陈红汉,丰勇,等,2015.塔里木盆地古城墟隆起奥陶系多期古流体活动证据及意义.地球科学,40(9):1529—1537.<https://doi.org/10.3799/dqkx.2015.137>
- 马永生,蔡勋育,赵培荣,2011.深层、超深层碳酸盐岩油气储集层形成机理研究综述.地学前缘,18(4):181—192.
- 石书缘,胡素云,刘伟,等,2015.综合运用碳氧同位素和包裹体信息判别古岩溶形成期次.天然气地球科学,26(2):208—217.
- 王健,张均,仲文斌,等,2018.川滇黔地区天宝山、会泽铅锌矿床成矿流体来源初探:来自流体包裹体及氦氩同位素的证据.地球科学,43(6):2076—2099.<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.601>
- 王鹏昊,汤良杰,邱海峻,等,2013.塔里木盆地皮羌断裂晚期活动 ESR 年代学证据及其地质意义.石油与天然气地质,34(1):107—111.
- 解习农,成建梅,孟元林,2009.沉积盆地流体活动及其成岩响应.沉积学报,27(5):863—871.
- 张文东,吴湘滨,邓小华,等,2018.东天山小热泉子矿床流体包裹体及矿床成因.地球科学,43(9):3036—3048.<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.150>
- 赵文智,胡素云,汪泽成,等,2018.中国元古界—寒武系油气地质条件与勘探地位.石油勘探与开发,45(1):1—13.
- 赵宗举,罗家洪,张运波,等,2011.塔里木盆地寒武纪层序岩相古地理.石油学报,32(6):937—948.
- 郑荣才,彭军,高红灿,等,2003.川西坳陷断裂活动期次、热流体性质和油气成藏过程分析.成都理工大学学报(自然科学版),30(6):551—558.