自生伊利石⁴⁰Ar/³⁹Ar 法定年技术及 气藏成藏期的确定

王龙樟^{1,2},戴橦谟¹,彭平安¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室,广东广州 510640

2. 中国地质大学资源学院,湖北武汉 430074

摘要:为了确定天然气藏的成藏期,进行了自生伊利石的⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法同位素定年实验.实验重点解决了自生伊利石的 ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法定年的几个技术难题;第一,粘土矿物的提纯,避免伊利石以外的含 K 矿物混入;第二,自生伊利石与碎屑伊利 石的分离;第三,克服核反冲造成的 Ar 原子丢失.利用冷冻一加热循环碎样技术获得高纯度的粘土矿物;通过阶段加热得 到的年龄谱可以区分自生伊利石与碎屑伊利石;利用"显微包裹"技术有效克服了核照射反冲问题.对鄂尔多斯盆地北部苏 里格气田研究发现,二叠系储层中的伊利石有 2 种年龄图谱:一种只有自生伊利石的坪年龄;另一种图谱既有自生伊利石 的坪年龄,也有碎屑伊利石的年龄,形成二阶式的图谱.通过自生伊利石的形成时间推断,天然气的最早充注时间晚于 169~189 Ma.实验的结果表明,冷冻一加热循环碎样技术可以有效地避免伊利石以外的含 K 矿物混入,是获得高纯度粘土 矿物的关键技术;自生伊利石⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法定年技术可以用于确定天然气藏的成藏期. 关键词:自生伊利石;⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法定年;鄂尔多斯盆地;成藏期;天然气藏.

中图分类号: P618.13 **文章编号:** 1000-2383(2004)06-0078-05

收稿日期:2004-06-22

⁴⁰Ar/³⁹Ar Dating of Diagenetic Illites and Its Application in Timing Gas Emplacement in Gas Reservoirs

WANG Long-zhang^{1,2}, DAI Tong-mo¹, PENG Ping-an¹

 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

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

Abstract: 40 Ar/ 39 Ar dating of diagenetic illites is performed in order to determine the beginning time of gas emplacement in gas reservoirs. A series of technical problems in the 40 Ar/ 39 Ar dating of diagenetic illites have been solved in this experiment: firstly, the purification of clay minerals in order to avoid detrital contaminants; secondly, the separation of diagenetic illites from detrital illites; thirdly, Ar recoil problem, avoiding Ar loss from samples. The high refinement of clay minerals was obtained using a gentle disaggregation technique with repetitive freezing-heating cycles. Diagenetic illites were separated from detrital illites through the 40 Ar/ 39 Ar age spectra of step-heating. Ar recoil problem was solved by microampoule encapsulation technique. Two kinds of age spectra were recognized during the dating of illites in the Permian reservoir sandstone in the Sulige gas field in the north of the Ordos basin, China. The first kind showed a plateau age of diagenetic illites only. The second kind showed an age of detrital illites suggests that the earliest gas accumulation occurred later than 169–189 Ma. This result shows that the freezing-heating cycle technique of sample disaggregation is a key technique for obtaining the high refinement of clay minerals, which effectively avoids contamination from K-containing minerals. The technique of 40 Ar/ 39 Ar dating has been improved by a series of techniques as freezing-heating disaggregation, diagenetic illite recognition, and mi-

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 40172054);国家重点基础研究发展规划项目(No. G1999043308).

作者简介:王龙樟(1965一),男,博士后,副研究员,主要从事石油地质与沉积地质研究工作.E-mail: wanglongz@sina.com; wanglz@gig.ac.cn

croampoule encapsulation, and hence can be used to determine the beginning time of gas emplacement. **Key words**: diagenetic illites; ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating; the Ordos basin; the beginning time of gas emplacement; gas reservoir.

利用自生伊利石的同位素定年来确定油气藏的 成藏时间是基于这样一个假设:在油气充注过程中 孔隙水被驱替,水一岩反应会因此而减慢并最终停 止,伊利石的生长受到抑制最终也停止生长,因此自 生伊利石的年龄代表了油气充注的最老时刻,即油 气藏的最大成藏时间(Lee *et al.*, 1985; Hogg *et al.*, 1993).基于这种假设,在北海油田广泛开展了 K-Ar 法定年的研究工作,旨在确定油气藏的最大 成藏时间(Lee *et al.*, 1985; Liewig *et al.*, 1987; Hamilton *et al.*, 1989, 1992; Hogg *et al.*, 1993; Robinson *et al.*, 1993).

与 K-Ar 法相比,⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 同位素定年方法 具有明显的优势:(1)精度提高,因为 40 Ar/ 39 Ar 法的 测试全部在高精度的质谱计上进行,而 K-Ar 法测 K 时是在原子吸收计上进行, K 和 Ar 的样品用的 是不同的缩份,无法排除样品分布的不均:(2)样品 用量减少,对于来自井下的样品来说,这无疑是非常 有利的,因为对于碎屑储层来说,充填在孔隙中的粘 土矿物是相当少的,自生伊利石的量更少,如果只有 少量的岩心就无法满足 K-Ar 法的用量: $(3)^{40}Ar/$ ³⁹Ar法提供了更加丰富的信息,包括矿物的缺陷、伊 利石生长的多期性、受热的历史等关于矿物结晶和 埋藏史方面的信息,K-Ar法就不具备多种信息. 但是该法也存在一些技术难题,因为该方法需要进 行核照射,需要解决核照射带来的问题,如 Ar 原子 反冲丢失、实验测试周期显著加长、粉末样品的包装 和放射性安全等问题.为了有效地克服核照射反冲 问题, Smith et al. (1993)提出了"显微包裹"技术, 即通过高真空封样,将核照射反冲形成的气体包裹 起来,然后在进样系统中超高真空状态下通过击碎 的办法来采集核照射反冲形成的气体. 由于粘土矿 物是粉末样品,很容易造成对仪器的污染和对人体 的安全构成直接威胁,因此 Hess and Lippolt (1986)专门在石英安瓿外面加了铝箔纸进行保护.

⁴⁰ Ar/³⁹ Ar法与 K-Ar 法一样,还存在着其他 一些问题,其中如何分离和判别自生伊利石并对自 生伊利石进行定年是两者共同存在的最大问题.当 然,首先要对粘土矿物进行提纯,为此 Liewig *et al*. (1987)提出一种轻缓的碎样方法:利用周而复始的 冷冻一加热循环对样品进行重复的冷冻一解冻过 程,对岩心样品进行物理风化,可以有效地避免除了 粘土矿物以外其他碎屑矿物的混入.提纯后的样品 如何有效地区分自生伊利石和碎屑伊利石就成了突 出问题. 前人在这一方面提出了很多解决方案:(1) Chaudhuri et al. (1999)利用烷基铵选择性地置换 碎屑伊利石中的 K,以保证粘土矿物中的 K 全部来 自自生伊利石,从而达到对自生伊利石定年的目的. (2)Dong et al. (1997)在岩石薄片中直接进行激光 熔样,对自生伊利石进行直接40 Ar/39 Ar 法定年,可 以避免由于浸泡造成粘土矿物中的离子丢失.(3) Dong et al. (2000)利用阶段加热的图谱进行自生 伊利石和碎屑伊利石的判别,从图谱中判识自生伊 利石、碎屑伊利石、蒙脱石在 I/S 互层中的混层比. 本实验在克服了众多技术难题之后,对自生伊利石 进行了⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法定年,并将之用于天然气藏的成 藏期确定.

1 样品采集与分析

1.1 样品采集

样品采自鄂尔多斯盆地苏里格气田二叠系下石 盒子组含天然气储层砂岩.储层砂体厚度较大,粒度 较粗,为中粗粒石英砂岩和岩屑石英砂岩.石英含量 通常在85%以上,岩屑成分也主要是石英岩和硅质 岩屑、极少量的火山岩屑和凝灰质岩屑、贫长石,填 隙物含量通常在15%左右,主要为伊利石和绿泥 石,少量高岭石、铁方解石及硅质.储层砂岩属辫状 河和辫状河三角洲相沉积(李文厚等,2002).由于储 层砂岩的主要成分是稳定的矿物,石英以及石英岩、 硅质岩屑成分往往占85%~90%,极少量的长石几 乎全部高岭石化,火山岩屑和凝灰质岩屑也大量地 被溶蚀,因此这种岩石易于粘土矿物的提纯.加之粘 土矿物中伊利石的比例非常高,最高可占粘土矿物 的80%左右,因此该区的储层砂岩非常适合于 ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法同位素定年工作.

1.2 实验流程

实验流程按下述步骤进行:(1)样品破碎. 岩心 样品用锤子碎成直径 1.5 cm 大小的碎块,用蒸馏水 清洗碎块表面的污物和粉末后放入一聚乙稀容器 中,加入蒸馏水,置于冷冻一加热循环碎样仪中,调



图 1 粘土矿物 XRD 物相

Fig. 1 XRD patterns of clay minerals 样品取自 S6-01 井,粘土矿物粒度 $1\sim2 \mu m$. 样品采用冷冻一加热 反复循环的碎样方法,提高了粘土矿物的纯度,主要矿物成分为伊 利石和绿泥石,少量蒙脱石,不含粘土矿物以外的碎屑矿物

节碎样仪于+30 $\circ \sim -17$ $\circ \sim 20$ **征** (2) 样品提 纯. 待样品碎成单矿物颗粒时,将样品在<60℃条 件下干燥,用 CH₂Cl₂ 和 CH₃OH 混合试剂抽提有 机质,并根据 Hamilton et al. (1989)和 Hogg et al. (1993)描述的方法对 Fe 和 Ca 等不利元素进行去 除,再用 H₂O₂ 彻底去除有机质. (3)粘土矿物的分 级. 根据 Stocks 定律,分离出 $< 2 \mu m$ 粒级的粘土矿 物,然后再用高速离心机进行 $<1 \mu m$ 和 $<0.5 \mu m$ 粒级粘土矿物的分离. (4) 粒度和纯度检测. 利用 SEM 对分离出来的样品进行粒度检测,利用 XRD 对分离出来的粘土矿物进行纯度和粘土矿物成分检 测, 分离的结果,粘土矿物的纯度很高,除粘土矿物 以外未发现其他矿物颗粒(图1).(5)真空封样.符 合要求的样品在<60℃条件下干燥,然后在真空封 样系统中将样品封装在石英安瓿里,最后将石英安 瓿和黑云母标样 ZBH-2506 封装在石英瓶中. (6) 核照射. 将封装好的石英瓶送交反应堆进行快中子 照射,累计快中子通量为 8. $24 \times 10^{17} \, n/cm^2$,慢中子 用0.5 mm厚的 Cd 膜屏蔽. (7) Ar 同位素测试. Ar 同位素是在 MM1200 质谱计上进行的,对进样系统 进行了必要的改装,将原来的全金属的电阻炉改为 石英进样加热系统,以满足真空击碎和低温条件下 的精确控温,测试过程中选择了冷阱、海绵钛、蒸发 钛、锆一铝泵等纯化系统进行纯化,采用阶段升温方 法进行 Ar 同位素的提取,起始温度为 100 ℃,最高 温度为 800 ℃,300 ℃以下和 700 ℃以上升温间隔为 100 ℃,300 ℃~700 ℃之间的升温间隔为 50 ℃.(8) 数据处理. 根据 Ar 同位素测试数据对 Ca 和 K 进行 了干扰校正,Cl元素由干样品中含量低未予以干扰 校正.

2 **实验结果**

本实验对 S6 井和 S18 井的样品中的粘土矿物 进行 40 Ar/ 39 Ar法同位素分析,其结果如下(图 2,3). (1) 各图谱都存在比地层年龄小的坪年龄, 坪的释气 比例占总释气(\mathbb{D}^{39} Ar%)的 65%~70%,可见伊利 石具有相当好的囚禁能力,自生伊利石结晶得比较 好:(2)自生伊利石的的年龄与粒度的大小密切相 关,粒度越大,坪年龄越大,这种现象曾被广泛用于 成藏期的 K-Ar 法定年研究 (Lee *et al.*, 1985: Hamilton *et al.*, 1992):(3)伊利石的生长有 2 种情 况,一种是只有一期,形成一个比较宽的坪(约占总 释气的 70% 左右, 图 2); 另一种情况有 2 个台阶 (图 3),第1个台阶是一个坪,与第1种情况类似 (约占总释气的 65%),反映的是含量比较高的自生 伊利石, 第2 个台阶很窄, 约占总释气量的5%~ 15%,视年龄值比坪高出很多,比地层的年龄略大 (270~280 Ma,图 3a),可能是沉积期搬运来的伊利 石,这个台阶也可能只比坪高出不太多(图 3b),但 是可以看出与第1种情况的差别来(4)核反冲释放 出来的气体比较多,占总释气量的 $10\% \sim 20\%$,说 明核反冲现象比较明显,不容忽视:(5)Ca/K的比 值都普遍较小,一般<5,如果剔除高温阶段的高值, 一般都<1.因此Ca的干扰比较小,从图中可以看 出(图 2,3),Ca的分布总的来说是比较均匀的;(6) 年龄谱图在低温阶段(<350℃)表现为随着温度的 升高视年龄快速上升的趋势,在高温阶段 (>700 ℃)表现为随着温度的升高视年龄快速下降 的趋势.

3 讨论

实验证明,鄂尔多斯盆地二叠系气藏储层砂岩 是伊利石⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法定年的理想对象:从砂岩中提 取出来的伊利石含量高、结晶度高、并以自生的伊利 石为主,可以获得自生伊利石的坪年龄,自生伊利石 形成以后再没有遭受热扰动的影响,这在我国是不 多见的.坪年龄不但存在,而且占很大的释气比例, 说明伊利石的结晶比较好,生长时间相对集中,从期 次的角度来说是同一期生长的.生长期集中在早中 侏罗世,与区域性的构造运动——燕山运动早期(聂 宗笙,1985)相一致.与构造运动相联系的是区域性





Fig. 2 Age spectra of illite ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating and curves of Ca/K ratio in well S6

样品选自 S6 井二叠系储层砂岩, a. 粘土矿物粒度为 $1 \sim 2 \mu m$; b. 粘土矿物粒度 $< 0.5 \mu m$; a 图和 b 图特征非常相似, 都可以见到坪年龄; 坪 年龄代表自生伊利石的形成年龄



图 3 S18 井砂岩中伊利石的⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 年龄谱及 Ca/K 变化曲线

Fig. 3 Age spectra of illite ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating and curves of Ca/K ratio in well S18 样品选自 S18 井二叠系储层砂岩, a. 粘土矿物粒度为 $1 \sim 2 \mu m$; b. 粘土矿物粒度 $< 0.5 \mu m$; a 图与 b 图比较大的差别是 a 图除了坪以外还存 在一个大于 250 Ma 的台阶,代表两期伊利石的形成年龄, b 图基本上只有一期,是自生伊利石形成年龄,另一期不明显

热流值的升高,古地温的升高是伊利石快速生长的 主要机制.

伊利石的生长受到抑制乃至停止,常常被视为 烃类充注的结果(Lee et al., 1985; Hogg et al., 1993). 对干鄂尔多斯盆地北部气田来说,关键时刻 是 $169 \sim 189$ Ma,这一时间代表了气藏开始充注,这 也是区域性热流升高以后,生排烃开始并逐渐增加 的结果.受燕山运动中期异常热事件的强烈影响,在 晚侏罗世—早白垩世达到生排气高峰期(刘新社等, 2000),气藏的充注因此而进入高峰期,伊利石的生 长完全停止,说明自生伊利石的年龄代表了最大的 成藏时间.这个年龄的获得是通过实验技术的不断 完善来实现的,具体地说包括:(1)粘土矿物的提纯 技术. K-Ar 法实验过程中已经提出这个问题, 碎 **屑矿物含量外推归零的办法无法克服碎屑矿物多物** 源的问题,而且伊利石自身也存在碎屑伊利石和自 生伊利石的区别,多元化以后是没有办法归零的;倒 是 Liewig et al. (1987)提出的冷冻一加热反复循 环碎样法可以有效避免伊利石以外的碎屑矿物混

入,可惜在提出这一技术时还没有彻底解决碎屑矿 物的混入问题,这里的实验彻底解决了这个问题,使 得粘土矿物的纯度至少 XRD 检测不出其他碎屑矿 物的存在. (2)自生伊利石与碎屑伊利石的区别. 这 个问题 Chaudhuri et al. (1999)提出置换的办法, 也带来有机质污染的问题,这对于同位素测试来说 可能难以克服有机质裂解气的干扰问题,而且置换 了 K 以后, 40 Ar 能否同时被带出来也还没有证实: Dong et al. (1997)提出直接用激光对薄片样品进 行烧熔,这种方法适用于孔隙度粗大、自生伊利石丰 富的样品,因为激光光斑的直径就有 $250 \ \mu m$,因此 其应用前景并不乐观, Dong et al. (2000)利用阶段 加热获得的图谱进行模式识别,是一种非常有效的 办法,本实验获得的模式与他的模式有一定差别,主 要的差别在技术层面上,激光熔样有可能存在熔样 是否彻底的问题. (3)如何克服核反冲问题. 这个问 题前人已经基本解决,目前是在机理解释方面还有 一定困难,从本实验的图谱上看,坪年龄段的第一个 阶视年龄最大,之后随着温度的升高视年龄略有减 小,可能说明核反冲主要集中在低囚禁能力的矿物 晶格或矿物缺陷中,这些位置多数在矿物的边缘部 位,因此随着温度的升高,矿物内部的位置开始释 气,这些位置基本上没有受到核反冲的影响,因此坪 年龄是可靠的.

4 结论

通过实验初步解决了自生伊利石⁴⁰ Ar/³⁹ Ar 法 定年的技术难题,包括粘土矿物的提纯、自生伊利石 与碎屑伊利石的区别、有效克服核反冲问题等技术 问题.所研究的储层砂岩中的伊利石有 2 种情况:一 种是只有自生伊利石的坪年龄,另一种图谱是既有 自生伊利石的坪年龄,也有碎屑伊利石的年龄,呈二 阶式图谱.实验结果表明,鄂尔多斯盆地北部苏里格 气田二叠系气藏的成藏时间晚于 169~189 Ma.

致谢:特别感谢桂林矿产地质研究院提供 Ar 同位素测试条件,感谢中国工程物理研究院核物理 与化学研究所提供照射条件.实验过程中,代君龙高 级工程师和胡志勇工程师提供了照射方面的技术支 持,冯乔博士在采样方面提供了帮助,陈民扬高级工 程师协助完成同位素测试工作,金铭成、卢承祖工程 师协助完成玻璃一真空系统的焊接,徐剑光、岑久根 高级工程师帮助完成仪器的维修和维护工作,徐文 炘、于赤灵、黄大然、李蘅、张静等人在测试分析工作 中提供了大量的帮助,在此表示由衷的感谢.

References

- Chaudhuri, S., Srodoń, J., Clauer, N., 1999. K-Ar dating of illitic fractions of Estonian "blue clay" treaded with alkylammonium cations. *Clays and Clay Miner.*, 47(1): 96-102.
- Dong, H., Hall, C. M., Halliday, A. N., et al., 1997. Laser ⁴⁰ Ar-³⁹ Ar dating of microgram-size illite samples and implications for thin section dating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(18):3803-3808.
- Dong, H., Hall, C. M., Peacor, D. R., et al., 2000. Thermal ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar seperation of diagenetic from detrital illitic clays in Gulf coast shales. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 175: 309-325.
- Hamilton, P. J., Giles, M. R., Ainsqorth, P., 1992. K-Ar dating of illites in Brent Group reservoir: A regional perspective. In: Morton, A. C., Hazeldine, R. S., Giles, M. R., et al., eds., Geology of the Brent Group. Spec.

Pub. Geol. Soc. , London, 61:377-400.

- Hamilton, P. J., Kelly, S., Fallick, A. E., 1989. K-Ar dating of illite in hydrocarbon reservoirs. *Clay Miner.*, 24:215 -231.
- Hess, J. C. , Lippolt, H. J. , 1986. Kinetics of Ar isotopes during neutron irradiation:³⁹ Ar loss from minerals as a source of error in ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating. *Chem. Geol.* (*Isotope Geoscience Section*), 59:223-236.
- Hogg, A. J. C., Hamilton, P. J., Macintyre, R. M., 1993. Mapping diagenetic fluid flow within a reservoir: K-Ar dating in the Alwyn area (UK North Sea). *Marine and Petroleum Geology*, 10:279-294.
- Lee, M., Aronson, J. L., Savin, S. M., 1985. K/Ar dating of time of gas emplacement in Rotliegendes sandstone, Netherlands. AAPG Bull., 69(9):1381-1385.
- Li, W. H., Wei, H. H., Zhao, H., et al., 2002. Prediction of oil-bearing facies belts and reservoir characteristics of Permian System in Suligemiao region. *Journal of Northwest University* (*Natural Science Edition*), 32 (4):335-340 (in Chinese with English abstract).
- Liewig, N., Clauer, N., Sommer, F., 1987. Rb-Sr and K-Ar dating of clay diagenesis in Jurassic sandstone oil reservoir, North Sea. AAPG Bull., 71(12):1467-1474.
- Liu, X. S., Xi, S. L., Fu, J. H., et al., 2000. Natural gas generation in the Upper Paleozoic in E'erduosi basin. Natur. Gas Ind., 20(6): 19-23 (in Chinese with English abstract).
- Nie,Z. S. ,1985. The Yanshanian movement in North China. Sci. Geol. Sin. ,24(4):320-333 (in Chinese with English abstract).
- Robinson, A. G., Coleman, M. L., Gluyas, J. G., 1993. The age of illite cement growth, Village Fields area, southern North Sea: Evidence from K-Ar ages and ¹⁸O/¹⁶O ratios. AAPG Bull., 77(1):68-80.
- Smith, P. E., Evensen, N. M., York, D., et al., 1993. First successful ⁴⁰ Ar-³⁹ Ar dating of glauconites: Argon recoil in single grains of cryptocrystalline material. *Geology*, 21:41-44.

附中文参考文献

- 李文厚,魏红红,赵虹,等,2002. 苏里格庙地区二叠系储层特 征及有利相带预测. 西北大学学报(自然科学版),32 (4): 335-340.
- 刘新社,席胜利,付金华,等,2000.鄂尔多斯盆地上古生界天 然气生成.天然气工业,20(6):19-23.