

引用格式: 赛彦明, 田辉, 李杰, 等. 含油气系统 Re-Os 定年及 Re-Os 元素和同位素体系研究新进展[J]. 天然气地球科学, 2020, 31(7): 939-951.

SAI YanMing, TIAN Hui, LI Jie, et al. Recent research progresses on Re-Os geochronology and Re-Os elemental and isotopic systematics in petroleum systems[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(7): 939-951.

DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2020.04.025

含油气系统 Re-Os 定年及 Re-Os 元素和同位素体系研究新进展

赛彦明¹, 田辉², 李杰³, 刘银山⁴, 张彬⁵, 刘俊杰³

(1. 中国石化西南油气分公司石油工程技术研究院, 四川 德阳 618000;

2. 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;

3. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

4. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710065;

5. 中国石油长庆油田分公司对外合作部, 陕西 西安 710018)

摘要:近年来, 铼—钷(Re-Os)同位素体系在含油气系统的生油—成藏、热裂解和热化学硫酸盐还原反应等事件的定年, 以及油源示踪过程中取得了一系列的成果。Re 和 Os 在原油的沥青质组分中含量较高, 同时也在沥青质较早沉淀出来的次组分中含量较高, 沥青质与可溶质以及沥青质的次组分之间的 Re-Os 同位素组成关系复杂。实验表明水中的 Re 和 Os 能快速、大量地转移到原油中去。Re-Os 同位素体系在油气成藏年代学中具有很好的应用前景。不过, 多个原油样品的 Re-Os 定年法得到的年龄一般不确定度较大, 而利用单个原油次组分 Re-Os 定年法获得的年龄的地质意义有待探讨。Os 同位素组成的均一机制、Re-Os 体系的封闭性以及原油中 Re 和 Os 以何种形式存在等问题仍需要进一步研究。

关键词:含油气系统; 铼—钷定年; 油源对比; Re-Os 体系; 油水接触

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2020)07-0939-13

0 引言

铼(Re)和钷(Os)具有亲有机质的性质, 容易富集在缺氧环境下沉积的富含有机质的岩石以及以该类岩石作为烃源岩所生成的原油和沥青中。¹⁸⁷Re 向 ¹⁸⁷Os 的 β 衰变具有较长的半衰期(约 416 亿年), 适合用于自元古宙至新生代的含油气系统的地质定年。

确定含油气系统关键时间节点(如烃源岩沉积年龄和原油的生成、运移、成藏及破坏)的准确地质年代是含油气盆地分析的重点和难点。放射性同

位素定年也被应用于油气成藏期的定年, 如以矿物、流体包裹体和干酪根、原油及沥青等有机质为实验对象的 K-Ar 或 ⁴⁰Ar-³⁹Ar、Rb-Sr、Pb-Pb、(U-Th)/He 等方法^[1-6]。SELBY 等^[7-8]直接以原油和沥青为测试对象, 成功地利用 Re-Os 同位素体系进行了油气生成—成藏期定年分析。Re-Os 定年方法在油气方面的应用和发展引起了国内研究者的广泛关注^[9-18]。

最近几年以来, 含油气系统 Re-Os 研究又出现了一些重要的新进展, 如对原油 Re-Os 元素和同位素体系的新认识^[19-21]、油水接触试验^[22-25]以及单个原

收稿日期: 2019-12-15; 修回日期: 2020-04-17.

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金广州市联合基金(粤穗联合基金)“原油初始 Re-Os 元素和同位素体系研究”(编号: 2019A1515110310); 中国石油天然气集团有限公司碳酸盐岩储层重点实验室开放基金“Re-Os 油气定年及烃源岩热模拟生烃 Re-Os 体系研究”(编号: RIPPED-HZDZY-2019-JS-694)联合资助。

作者简介: 赛彦明(1987-), 男, 河南漯河人, 工程师, 学士, 主要从事钻井和地球化学研究. E-mail: 373368297@qq.com.

通信作者: 刘俊杰(1990-), 男, 河南周口人, 博士, 主要从事含油气系统 Re-Os 定年研究. E-mail: liu.junjie@gig.ac.cn.

油 Re-Os 定年方法^[26]的应用实践和探索。笔者希望通过对相关文献的简要介绍,为国内研究者快速了解这些新进展并独立评估该方法在油气勘探活动中的价值和前景提供便利。

1 有机质样品 Re-Os 实验特点及发展

原油和沥青主要由不同分子量的碳氢化合物及其衍生物组成,其铼、钨含量一般为 10^{-12} (parts per trillion, ppt) 到 10^{-9} (parts per billion, ppb) 级。原油和沥青中 Re 和 Os 的赋存形式复杂,但是在 Re-Os 实验的样品类型当中,其相对于硫化物和含有机质岩石等样品^[27-28]容易消解且消解产物杂质较少。常用的高浓度盐酸+硝酸组合在 200 °C 或以上温度能轻松消解此类样品,加入双氧水能提高消解效率和质谱仪测试信号强度^[29]。Re 的化学提纯过程也相对简单,可以省略常用的丙酮-NaOH 溶液萃取步骤以减少试剂空白^[30];不过,也有 HURTIG 等^[31]采用 2 步丙酮-NaOH 溶液萃取加树脂珠纯化的方式以期降低基质的影响。原油样品的铼、钨含量一般较低,因此获得精确、准确的测试结果比较困难,会影响 Re-Os 定年方法的应用以及对含油气系统中 Re-Os 地球化学行为的研究。在优化流程之外,提高 Re-Os 分析的精准度也可以通过增加铼、钨即样品的分析量来实现。然而,有机质消解产生的 CO₂ 等气体限制了目前常用的卡洛斯管的样品用量上限(约 150 mg)^[32];若使用高压灰化炉(HPA-S)进行消解,样品用量上限可提升至 450 mg^[26]。

SEN 等^[33]用 HPA-S 溶样和 MC-ICP-MS(多接收等离子质谱)法测定了美国国家标准与技术研究所(NIST)的 8505 原油的 Os 丰度和 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os,是建立与有机质基质匹配的 Re-Os 测试标准物质的第一次尝试。该方法相对于常规的卡洛斯管溶样-NTIMS(负热表面电离质谱)方法大幅缩短了测试时间,可以用来筛选样品。

LIU 等^[30]通过对 NIST 8505 原油以卡洛斯管溶样一同位素稀释-负热表面电离质谱方法多次测量,得到了符合正态分布、相对标准偏差较 SEN 等^[33]低的 Re-Os 含量和同位素比值的结果。同时,该研究又分离出 8505 原油的沥青质(固体),研磨成粉末(<212 μm)、充分混合,得到了符合正态分布、相对标准偏差更低的结果。作者推荐 NIST 8505 和该沥青质粉末样品作为与石油样品基质匹配的 Re-Os 测试标准物质。

HURTIG 等^[31]认为原油的非均质性可以通过一系列方法降低,NIST 8505 原油可以作为 Re-Os 同位素组成(本文中一般特指与定年有关的 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 和 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os)的参考物质而不适合作为 Re 和 Os 丰度的参考物质。同时,HURTIG 等^[31]通过 HPA-S 溶样一同位素稀释-负热表面电离质谱方法给出了 NIST 8505 原油和另外 2 个原油的 Re-Os 元素丰度和同位素组成参考值。

2 含油气系统中的 Re-Os 体系和演化

2.1 烃源岩热模拟生烃

ROONEY 等^[34]和 CUMMING 等^[35]对 I 型、II-S 型和 III 型干酪根的烃源岩进行了热模拟生烃实验以研究生油过程中 Re 和 Os 的地球化学行为。实验中各成熟度下生成的原油的 Re 和 Os 含量都要比一般的自然界的原油低,作者认为这是由于实验过程中远比自然界烃源岩成熟要高的温度造成的,Re 和 Os 更多的被生成的焦沥青化合。大部分的 Re 和 Os (> 95%) 依然残留在抽提过的烃源岩里,烃源岩的 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 和 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 值变化很小,证明烃源岩的成熟度不影响 Re-Os 体系对其沉积年龄的确定。生成的原油继承了烃源岩的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os,提供了利用其进行油源对比的机会。同时,原油的 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 与烃源岩明显不同。而当 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 的继承关系推广到含油气盆地尺度上时,我们就发现因为烃源岩本身的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 不均一,原油生成时继承到的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 不是一个均一值而是一个区间:烃源岩沉积时在盆地尺度上具有均一的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 和 不均一的 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os,由于沉积到生油期间 ¹⁸⁷Re 的衰变,烃源岩的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 在生油时已经演化成为一个区间,区间的大小是烃源岩 ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 区间和沉积到生油的时间间隔的函数(图 1)。取多个原油样品建立 Re-Os 等时线给原油生成期定年的方法需要回答原油样品之间的 ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 均一的有效机制问题^[23,36-37]。

2.2 原油之间的 Re-Os 体系

原油本身是成千上万种有机化合物及其衍生物的复杂混合物,有时还掺杂水和矿物。在同一个圈闭内也可能存在由于重力分异等导致的原油成分(特别是沥青质含量)的不均一。LIU 等^[20]发现即使是取自同一瓶(250 mL)中的原油样品之间也可能存在 Re-Os 的差异。此外,西加拿大沉积盆地 Duvernay 油气系统^[37]、美国 Bighorn 盆地 Phosphoria

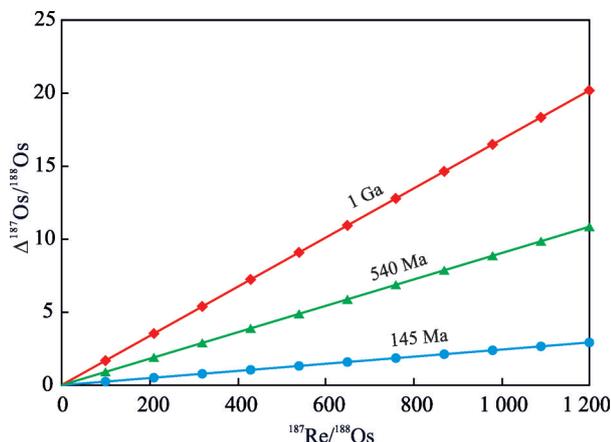


图1 烃源岩 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 随时间的增长演示

Fig.1 Simulation of the growth of source rock $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ with time

油气系统^[36]以及意大利西西里原油^[26]也发现重复测量的样品具有细微的Re-Os差异。李真等^[12]将这一现象与200目玄武岩国际标准样品重复测量Re-Os不均一的现象作类比,认为其表观等时线不具有地质意义。

2.3 原油次组分的Re-Os体系

原油可以细分为多个次组分,通常可用加40倍体积正庚烷的方式将原油分成可沉淀出来的沥青质和不沉淀的可溶质(maltene)2部分。

跟原油中的许多金属一样,铼、钷集中于原油的沥青质部分。SELBY等^[32]对世界范围内17个原油的分析发现,原油中大于83%的钷和90%的铼存在于沥青质中。沥青质也因此主导了原油的铼钷同位素组成,即 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 。一般沥青质的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值比可溶质的高,而在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 空间中,原油应该出现在沥青质和可溶质连线上更靠近沥青质的位置。随着研究的深入,发现一些可溶质Re和Os占比较高的原油以及沥青质与原油之间 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的差距较明显的例子^[26,30]。此外,DIMARZIO等^[19]用色谱柱分离出饱和烃、芳烃和胶质并进行Re-Os测试,并认为芳香烃中所含Re和Os证明芳香性和极性一样都参与了原油中Re和Os的化学键结合。笔者认为该芳香烃分离方法的效果可能不足以支撑该文中的讨论,应审慎对待该推论过程。

2.4 沥青质次组分的Re-Os体系

沥青质会在多种地质过程中从原油里沉淀出来。在原油运移和聚集的过程中沥青质会被岩石表面吸附而散失,即地层色柱效应。在压力、成分

(气体、轻烃)等条件改变的情况下,沥青质也会从原油中沉淀出来。为了研究原油中的Re-Os元素和同位素体系和沥青质散失对原油Re-Os体系的影响,MAHDAOUI等^[21]、DIMARZIO等^[19]和LIU等^[20]先后进行了沥青质细分次组分的Re-Os研究。在实验过程中,沥青质的细分是通过逐步改变沉淀剂(庚烷或丙酮)和溶剂(二氯甲烷或甲苯)的比例实现的:先将沥青质溶于溶剂中,然后加入适量沉淀剂使溶液中开始出现沥青质沉淀,之后逐步提高沉淀剂的比例,就可以获得顺序沉淀出来的多个沥青质次组分。

MAHDAOUI等^[21]和LIU等^[20]用正庚烷(或正戊烷)-二氯甲烷混合溶液分别将2个和6个不同的沥青质样品细分为次组分。DIMARZIO等^[19]把同一个沥青质样品分成2份,分别用庚烷-二氯甲烷(H系列)和丙酮-甲苯(A系列)的二元溶液细分沥青质的次组分。总的来说,在这些研究中越先沉淀出来的沥青质次组分的铼、钷含量越高。DIMARZIO等^[19]认为沥青质逐步沉淀出来的次组分的Re和Os含量变化与Mo和Cd相似。

在MAHDAOUI等^[21]的研究中,先沉淀出来的约60%的沥青质的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和Re/Os都比较相似。作者由此认为只有当沥青质大量沉淀出来的时候,原油的Re-Os同位素比例才可能会有大的变化、进而影响定年;在沥青质少量沉淀的时候,Re-Os的体系和定年不会受到影响。DIMARZIO等^[19]和LIU等^[20]的研究中沥青质各次组分之间 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的变化相当复杂,特别是LIU等^[20]的6个样品:依次沉淀出来的沥青质各组分之间 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 可能有保持相似、上升、下降以及上下变化等趋势,不相关、正相关和负相关的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 关系都存在。同一个沥青质样品的H系列和A系列次组分的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 变化趋势也有不同^[19]。DIMARZIO等^[19]计算证明沥青质的丢失会导致原油的铼、钷同位素组成发生变化,从而影响定年。DIMARZIO等^[19]和LIU等^[20]都研究发现在一些原油中 ^{187}Re 与放射性成因的 ^{187}Os 在沥青质逐步沉淀过程中出现了失耦。

MAHDAOUI等^[21]的研究中各沥青质次组分之间并没有明显的O、S含量的区别。DIMARZIO等^[19]认为沥青质分子的极性和芳香性是控制沥青质沉淀以及铼钷的丰度的关键因素。LIU等^[20]则提

出了沥青质聚合体可能是Os的封闭系统的观点,认为自由分子会随沥青质聚合体沉淀,自由分子中和沥青质聚合体中的Re和Os的相对含量及其同位素组成共同决定某一特定次组分的Re-Os同位素组成。

3 油水接触实验

MAHDAOUI等^[23]认为烃源岩热模拟生烃实验中原油的低Re和Os含量并不一定是实验与自然界的温度条件差异造成的,一些原油中的铼、钨可能不只是来自于烃源岩,也有可能来自于甚至是主要来自于原油所接触的地层水。

3.1 油水接触试验及其潜在地质意义

MAHDAOUI等^[23]和HURTIG等^[22]先后对不同含硫量和沥青质含量的原油进行了油水接触实验。除了含沥青质极少的原油,实验中水中的Re和Os都能快速、大量地转移到其他原油中(以小时计,原油最终含量可高达466 $\mu\text{g/g}$ Re和90 ng/g Os)。根据现有的有限地层水铼钨含量数据^[38-40], MAHDAOUI等^[23]计算大约250倍的水中会含有与一般原油等量的铼、钨,在实际情况中原油有可能与这么多的地层水接触;地层水中的铼、钨可以来自于热液对含铼、钨的富含有机质的岩层淋滤作用以及地壳中的硫化物矿物,不过硫化物矿物一般具有高放射性的Os同位素组成,与常见的原油的同位素组成不符。

在解释原油中Re和Os丰度之外,原油来自于地层水的理论也更容易解释初始Os同位素组成均一的问题。地层水比原油更容易达到¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os的均一,且其淋滤烃源岩的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os与原油接近^[23]。与此同时,地层水的Re/Os却不一定均一:Os会被铁的氢氧化物吸附,而Re会参与到自生黄铁矿的形成,这些过程可能会使盆地内地层水的Re/Os不同。因此,油气盆地内的地层水可能会在具有均一的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os的同时也具有分异的Re/Os。MAHDAOUI等^[23]认为水动力圈闭最后封闭的时刻就是Re-Os所定义的年龄。

HURTIG等^[22]还进行了“部分覆盖实验”,实验中水和油的Re和Os含量是一个数量级或者水的含量更低。实验结果表明与水接触并吸收水里的Re和Os之后,原油以及原油的沥青质和可溶质依然能定义与原始原油—沥青质—可溶质样品相似的Re-Os表观等时线年龄。因此,原作者认为与水接触之

后的原油次组分依然保留有年龄信息。本文作者认为沥青质和可溶质在吸收水里Re和Os的过程中的配比不明,而原作者所得到的结果是水里Re和Os基本上被油全部吸收之后,特殊的水的¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os与原油的¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os和¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os相叠加的结果。

3.2 实验室研究与现实情况的比较

地层水中的铼、钨来源是油水接触实验对原油Re-Os体系解释的一个潜在问题,即大部分含油气盆地的地层水中可能含有的铼、钨并不能解释原油中的铼、钨含量。地壳中含铼、钨丰富的岩层一般是缺氧条件下沉积的富含有机质的岩石,热液的淋滤不一定能从这些岩石中带走比生成的原油带走的还要多的铼、钨;热液中本来含有的铼、钨反而有可能被这些岩层中的有机质吸附。此外,一般认为烃源岩中黄铁矿的铼、钨含量比有机质的要少,含油气盆地中可能也并没有其他可以与原油及烃源岩铼、钨含量相当或者更多的矿物相。MAHDAOUI等^[23]假设一个油藏中的油可能与250倍于其体积的地层水接触,但是在含油气盆地尺度上,原油不一定能与这么多倍含Re和Os的地层水接触。

在一些实际的含油气系统研究中,地层水对原油的Re-Os体系的影响有限。Duvernay油气系统的Leduc和Nisku组碳酸盐岩储层中的地层水和碳酸盐岩胶结物的Sr同位素组成指示其地层水来自放射性成因同位素含量高的深部古老结晶基底或者前寒武系地层,其可能淋滤携带较高的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os^[37]。根据已有的盆地内新元古代Old Fort Point组页岩Re-Os数据计算出其在生油时和现今的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os范围,都明显大于Duvernay油气系统中原油任何时期的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os,显示其受应携带高¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os的地层水的影响非常小。

现今海水约含7 pg/g Re^[41]和约10 fg/g Os,其¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os约为1.06^[42]。长时间浸泡在海水中的澳大利亚南海岸搁浅石沥青的Re-Os同位素体系(¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os约为1.122~1.303)并没有被海水中的Re和Os明显的扰乱:铼、钨具有亲有机质的性质,然而其表面的Re-Os丰度却并不比内部的高;表面的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os一般与内部的没有明显差别^[43]。

不过,水对原油和沥青Re-Os体系的影响也常见诸类报道。SELBY等^[7]对铅锌矿和沥青的研究中2种相同的同位素年龄可能表明与成矿流体的接触重置了原油或沥青的Re-Os时钟。同时,FIN-

LAY 等^[44]的研究表明英国 Shetland 盆地一部分原油的低 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 具有地幔特征,它们可能来自源于沟通地幔的断层的层水中萃取了 Os。

4 Re-Os 同位素定年在油—矿—煤系统中的应用

通过近 15 年的发展,原油和沥青的 Re-Os 定年在分析油气的生成—成藏期方面取得了一定成果。同时,Re-Os 同位素定年在油—矿耦合以及煤的沉积年龄研究方面也取得了新的进展。本部分介绍的是多个样品的 Re-Os 定年,单个原油样品次组分 Re-Os 定年方法将在本文第五部分详细介绍。

4.1 Re-Os 同位素定生油年龄的应用范围

ROONEY 等^[34]和 CUMMING 等^[35]的烃源岩热模拟生烃实验推导出了盆地范围内原油初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 不均一的问题。排烃、运移和成藏等地质过程可以通过原油的混合使其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 趋向于均一。不过,MAHDAOUI 等^[23]仍认为若原油的 Os 主要继承自烃源岩,只有烃源岩沉积不久之后就成熟生油的情况原油之间 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的非均一性才不会太强到无法用 Re-Os 进行生油期定年的程度。

LIU 等^[37]选择了一个烃源岩沉积年龄(约 378 Ma)和生油年龄(主生烃期 80~50 Ma)相差比较大的油气系统来验证 Re-Os 原油生成期定年的应用范围:西加拿大沉积盆地 Duvernay—Leduc/Nisku 油气系统。该实验中大范围取样的原油的沥青质定义了 66 ± 31 Ma [模型 (Model) 3; 样品数 $n=14$; 初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Os_i) = 0.77 ± 0.20 ; 平均标准加权偏差 (MSWD) = 6.7] 的 Re-Os 等时线年龄。该年龄虽然不确定度较大,但是与盆地模拟等其他手段得到的主生烃期一致,证明烃源岩沉积和生油年龄相差较大的情况也可以使用 Re-Os 定年。该研究中原油样品在 66 Ma 时的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 是在同时代的烃源岩的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 区间 [0.46, 1.48] 之内的一个更小的区间 [0.55, 1.06], 通过 Os 同位素组成证明 Leduc 和 Nisku 组原油的烃源岩是 Duvernay 组页岩,同时也证明生油—排烃—成藏过程促进了 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的均一。

4.2 沥青的 Re-Os 定年

GE 等^[1]对雪峰隆起 2 种沥青的研究认为低成熟的沥青 ($R_o < 1.0\%$; $T_{\text{max}} = 450$ °C; 黄色荧光; 高 H/C) 给出的是生油年龄,高成熟的焦沥青 ($R_o > 2.0\%$; $T_{\text{max}} = 550$ °C; 无荧光; 低 H/C; 高金刚烷含

量)给出的是原油歧化为焦沥青和干气的时间。鉴于磷灰石裂变径迹年龄与焦沥青 Re-Os 年龄的相似性,作者认为原油 Re-Os 体系有与磷灰石裂变径迹相似的封闭温度 (120~60 °C)。GE 等^[45]对米仓山焦沥青的研究给出了 239 ± 150 Ma ($n=11$; MSWD=398) 的 Re-Os 原油热裂解年龄,认为较大的平均标准加权偏差 (MSWD) 值说明样品并没有完全满足建立精确等时线的标准,如所有样品没有同时形成、没有相同的初始 Os 同位素组成或 Re-Os 体系受到扰动。若热裂解过程较长,焦沥青样品之间 Re-Os 体系封闭的时间可能因此不同。若受到热裂解的原油 Os 同位素组成不同,与之对应的焦沥青样品之间初始 Os 同位素组成的不同;消除这种影响可以采用近距离采样的方法,不过同时存在样品之间的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 差别不大、不利于建立等时线的风险^[46]。生物降解和水洗可能不影响 Re-Os 体系。

CORRICK 等^[43]对澳大利亚南海岸搁浅石沥青 (asphaltite) 的研究建立了年龄为 68 ± 15 Ma (Model 1; $n=9$; $\text{Os}_i = 0.66 \pm 0.12$; MSWD=0.95) 的 Re-Os 等时线,作者解释为生油年龄。此研究中搁浅的石沥青内部和表面的 Re-Os 同位素组成具有细微差别,有一个样品表面元素丰度较内部低了约 25%,有可能是沥青非均质性的表现,也可能显示了风化的影响。SCARLETT 等^[47]对相似的搁浅石沥青样品的研究建立了年龄为 103 ± 22 Ma (Model 1; $n=5$; $\text{Os}_i = 0.44 \pm 0.18$; MSWD=1.2) 的 Re-Os 等时线。CORRICK 等^[48]在该地区发现的另一种沥青—焦油沥青 (asphaltic tars) 由于 Re-Os 同位素组成太相近而无法建立等时线。

4.3 油矿耦合研究中的 Re-Os 应用

SELBY 等^[7]首先利用 Re-Os 定年法探讨沥青和矿体的时间和成因关系;加拿大北极星密西西比河谷型铅锌矿床中的填充和表层沥青定义了与闪锌矿 Rb—Sr 年龄和古地磁年龄一致的 Re-Os 年龄,作者认为铅锌成矿流体和沥青形成流体的运移时间大体上是同时代的。

黄少华等^[49-50]利用准噶尔盆地西北缘山前侏罗系油砂样品建立了 155 ± 51 Ma 的 Re-Os 等时线年龄,作者认为是深部油气藏受构造破坏散逸充注目的层的年龄,并以此构建了“氧化—还原—氧化”模式为该区侏罗系砂岩叠合铀成矿作用分期。

WANG 等^[51]利用沥青建立了 254.3 ± 2.8 Ma 的

Re-Os 等时线年龄, 作者认为指示了贵州晴隆古油气藏烃源岩的生油年龄。该年龄大于锑矿的萤石 Sm-Nd 等时线年龄(142~148 Ma) 和方解石 Sm-Nd 等时线年龄(148±13 Ma), 说明晴隆锑矿古油藏成藏过程要早于锑矿成矿过程, 古油藏为锑成矿过程提供还原环境和 S 元素。

4.4 Re-Os 同位素组成的油源对比

自 SELBY 等^[7-8]起, 大部分对油气系统的 Re-Os 研究都利用 Os 同位素组成进行了油源对比的探讨。利用 Os 同位素组成进行油源对比源于原油对烃源岩 Os 同位素组成的继承, 在有机地球化学指标失灵的情况下提供了可靠的油源对比方式: 含 Re 和 Os 的主要部分沥青质不易受到生物降解影响。

举例来讲, FINLAY 等^[52]结合 Os 同位素组成和 Pt/Pd 讨论了英国大西洋沿岸原油和加拿大阿尔伯塔省油砂和烃源岩的关系; LIU 等^[37]通过比较西加拿大沉积盆地 Duvernay—Leduc/Nisku 油气系统中的原油与本盆地内多套烃源岩的 Os 同位素组成成功地进行了油源对比。CORRICK 等^[43]通过 Os 同位素组成对比把大洋缺氧事件(OAE2)初期(A—B 段)沉积的烃源岩段(Re-Os 生油年龄 68 Ma 时的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值约为 0.2)排除在澳大利亚南海岸石

沥青(68 Ma 时的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值为 0.66 ± 0.12)之外, 同时根据其与石沥青在 68 Ma 时相似的 Os 同位素组成认为 OAE2 后期(B—C 段)及 OAE2 前后沉积的烃源岩段有可能是石沥青的烃源岩, 实现了高分辨率的 Os 同位素组成油源对比。MAHDAOUI 等^[23]认为当原油中 Re 和 Os 的主要来源是地层水而地层水淋滤的是烃源岩的 Re 和 Os 时, 依然可以用 Os 同位素组成进行油源对比。

不过, 油源对比应综合利用不同的方法, 单独用 Os 同位素组成进行油源对比并不能在任何时候都能成功。如在西加拿大沉积盆地中, 下侏罗统 Gordondale 段、泥盆系—密西西比系 Exshaw 组和中泥盆统 Keg River 组烃源岩在其生油期(对应 Laramide 造山运动)期间具有相似的、比 Duvernay 组高的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 范围^[37], 这几套烃源岩生成的油相信很难单独用 Os 同位素组成进行油源对比(图 2)。Os 同位素组成做为油源对比工具不会受到生物降解、轻烃组分散失等不破坏原油 Re-Os 体系、不影响 Re-Os 定年的地质过程的影响, 而热裂解、热硫酸盐还原反应(TSR)、油水接触等可能扰乱原油—沥青的 Re-Os 体系的地质过程则可能增加用 Os 同位素组成进行油源对比的难度或者使之失效。

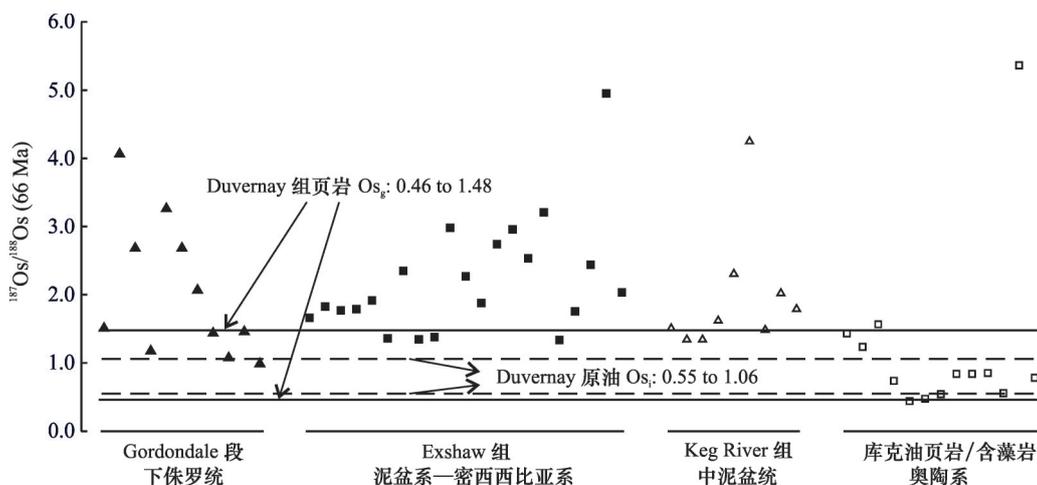


图 2 Duvernay 原油与西加拿大沉积盆地其他烃源岩在 66 Ma 时 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的对比 (引用自 LIU 等^[37])

Fig.2 Comparison of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ at 66 Ma of the Duvernay-source crude oils and the source rocks of the Western Canadian Sedimentary Basin (cited from LIU et al.^[37])

4.5 煤的 Re-Os 定年

作为一种重要的化石能源, 煤是富含有机质的(变质)沉积岩, 一般沉积于缺氧环境下。TRIPATHY 等^[53]对一套受到海侵影响的煤层首次成功进行了煤沉积年龄的 Re-Os 定年(325±14 Ma)。该年龄与其上覆的一套页岩的 Re-Os 年龄(317±

2 Ma)一致。作者认为该套煤层 Re 和 Os 的主要来源是海水, 其丰度比已发表陆相煤层的 Re 和 Os 丰度高几个数量级。同时, 作者认为海洋环境下 Os 同位素的交换平衡超越了陆源有机质的变化, 减小了等时线上样品点的分散程度。随后, GOSWAMI 等^[54]对 2 套陆相煤层的研究都没有给出有地质意义

的 Re-Os 年龄。同时, Re-Os 体系在接近煤层夹矸的部分会受到严重影响。作者认为沉积后在大的 Re-Os 储库内的同位素平衡作用是能够进行 Re-Os 定年的关键, 比如海侵作用引起的 Os 同位素组成均一; 而纯陆相煤难以用 Re-Os 定年。

5 Re-Os 同位素原油生成期定年的优化探索

5.1 Re-Os 定年方法的理论和实际挑战

近十几年来, Re-Os 原油和沥青定年研究取得了一定进展。但是未经数据选择的 Re-Os 年龄普遍不确定度较大, 有时甚至不能建立合理的等时线。造成这种现象的原因包括由于铼、钷含量低造成的测试精度低、初始 Os 同位素组成不均一、局限的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 范围、漫长的生油期和地质过程的影响。同时, 由于缺乏对 Re-Os 地球化学行为(特别是 Os 同位素组成均一的机制)的理解, Re-Os 年龄地质意义的解释常常需要其他定年手段的支持。

SELBY 等^[32]发现原油中的铼、钷主要富集在沥青质部分, 沥青质的 Re-Os 同位素组成与原油的近似, 遂提出对低含量原油以沥青质替代测量以提高数据精度。不过, 当原油和沥青质的 Re-Os 同位素组成差较大时由沥青质建立等时线获得的 Re-Os 年龄的地质意义尚不明确。因此, 沥青质代替原油在现阶段应根据实验数据精度需求和定年结果意义权衡决定。

Os 同位素不均一可能是生油期太长、烃源岩内部 Re/Os 组成范围大、Os 同位素的均一化机制不强。放射性同位素定年不适合取年龄跨度较大的样品。漫长的生油期内烃源岩本身和原油继承到的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 一直在演化。由于水体中 Os 输入来源的改变有可能导致同一套烃源岩不同层位初始 Os 同位素组成不均一^[43]。目前的大范围内取多个样品的原油 Re-Os 定年实践里 Os 同位素组成大都没有被生排烃、原油和成藏等过程很好的均一, 该取样方法大概率会得到 Isoplot Model 3 年龄, 即样品点的分散程度超出了分析测试不确定性的原因, 而是由地质过程即不均一的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 引起的。原油受热裂解的过程能在多大范围内和什么程度上均一化 Os 同位素组成也尚待研究。

生物降解被认为不会显著影响原油的 Re-Os 体系, 因为 Re 和 Os 的主要载体沥青质是原油中最不易被生物降解的部分^[36]。原油受热裂解和热化学

硫酸盐还原反应(TSR)影响可能会使 Re-Os 体系受到扰动甚至重置 Re-Os 时钟^[1,36]。鉴于地表富含有机质页岩的 Re-Os 体系被证实会受到风化影响^[55-56], 地表油苗和出露的沥青的 Re-Os 体系也有可能受到风化的扰动。

李超等^[57]认为原油 Re-Os 年龄只能代表原油运移成藏的年龄而并不能代表原油生成的年龄; 运移、成藏结束相对于生油更可能是原油和原油中 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的混合过程结束、最终封闭的时刻。不过, 现今的 Re-Os 定年精度尚不能明确区分生油、运移和成藏等过程。王剑等^[58]认为生油和油气的运移会造成烃源岩 Re-Os 体系的扰动, 李超等^[57]认为烃源岩对运移的原油的吸附也会使烃源岩 Re-Os 体系受到扰动, 从而影响烃源岩沉积年龄 Re-Os 定年。

对于用明确同期、同源并排除 Re-Os 扰动的样品建立等时线而获得的原油生成、热裂解和 TSR 等 Re-Os 年龄, 若不确定度偏大且确定不确定度来源主要是不均一的初始 Os 同位素组成的样品, 可以对样品进行适当筛选、归类以提高测年精度。GE 等^[1]根据直观的初始 Os 同位素差别组成把样品分成 2 组, GE 等^[1]和 CORRICK 等^[43]用与已获得的合理等时线的偏差在一定范围内(如 2%)的样品重新做等时线, 都得到了地质上合理的更精确的年龄。除此之外, 笔者推荐借助聚类分析对样品点的筛选、归类。可以根据对定年目标事件的一个或多个推断的年龄(包括 Re-Os 年龄), 由测量得到的现今 Re-Os 数据反推样品的初始 Os 同位素组成, 对结果进行层次聚类分析, 以判断哪些样品具有近似的初始 Os 同位素组成, 进而建立等时线, 获得精度较高的 Re-Os 年龄。同时, 应该着重考虑样品之间地理距离, 并对明显控制等时线的孤立样品点保持警惕。

本文以澳大利亚南海岸搁浅石沥青为例根据初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 对样品进行层次聚类分析。筛选 CORRICK 等^[43]未受扰动的石沥青内部样品和 SCARLETT 等^[47]的 5 个样品(图 3), 计算其在 68 Ma、74 Ma、81 Ma 和 103 Ma 时的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (表 1)并分别进行聚类分析(图 4)。所得所有 4 个及以上样品的聚类和其 Re-Os 等时线年龄如表 2 和图 5 所示。得到 2 个可能的有效年龄为 84 ± 32 (Model 1; $n=5$; $\text{Os}_i=0.51 \pm 0.28$; $\text{MSWD}=0.09$) 和 104 ± 12 (Model 1; $n=6$; $\text{Os}_i=0.43 \pm 0.10$; $\text{MSWD}=0.91$), 可能指示原油生成或石沥青形成的年龄。

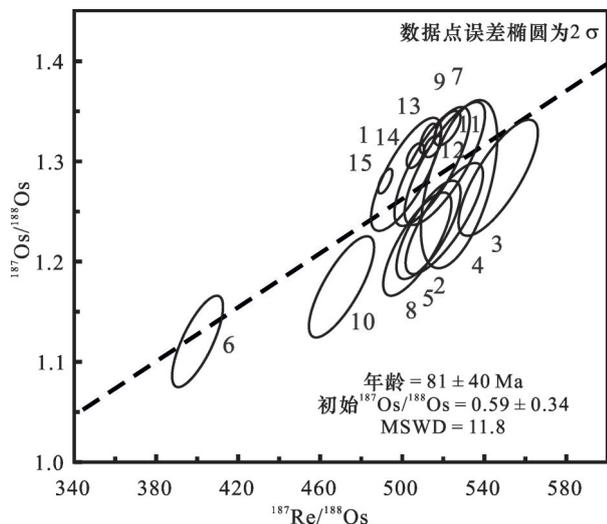


图3 在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ — $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 空间上的所有澳大利亚石沥青样品^[43,47](数字代表样品序号)

Fig.3 All Australian asphaltite samples on $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ — $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ space^[43,47]

表1 澳大利亚石沥青样品在 68 Ma、74 Ma、81 Ma 和 104 Ma 时的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Os_i)

Table 1 The calculated initial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Os_i) at 68 Ma, 74 Ma, 81 Ma and 104 Ma of the Australian asphaltite samples

样品序号	样品名	Os_i @	Os_i @	Os_i @	Os_i @
		68 Ma	74 Ma	81 Ma	104 Ma
1	W13/007477 (interior)	0.72	0.67	0.61	0.42
2	W13/007507 (interior)	0.65	0.60	0.54	0.35
3	W13/007516 (interior)	0.66	0.61	0.54	0.34
4	W13/007668 (interior)	0.68	0.63	0.56	0.37
5	W13/007671 (interior)	0.65	0.60	0.54	0.35
6	W13/007672 (interior)	0.67	0.63	0.58	0.43
7	W13/007742 (interior)	0.71	0.66	0.59	0.40
8	W13/007764 (interior)	0.64	0.59	0.53	0.35
9	W13/007845 (interior)	0.71	0.66	0.60	0.41
10	W13/007976 (interior)	0.64	0.60	0.54	0.37
11	#162	0.74	0.69	0.63	0.44
12	#CL1	0.73	0.68	0.62	0.43
13	#27A	0.74	0.69	0.63	0.44
14	#85	0.73	0.68	0.62	0.44
15	#306	0.72	0.67	0.62	0.44

注:样品 1—10 来自 CORRICK 等^[43];样品 11—15 来自 SCARLETT 等^[47]

5.2 单个原油的次组分进行 Re-Os 定年方法

在含油气盆地中大的地理范围内取多个原油样品以获得较大的 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 范围进行 Re-Os 定年的方法存在源区不同、地质改造过程不同等潜在不利因素。为避免这些弊端, LILLIS

等^[36]提出在更小范围内取多个样品的方法。随后, GEORGIEV 等^[26]提出用单个原油的次组分进行 Re-Os 定年的方法,并应用到了意大利西西里的 Gela 油田。

GEORGIEV 等^[26]获取单个原油的次组分的方法是对同一个原油样品用一系列不同的正烷烃分离沥青质和可溶质,即每克原油加 3 mL 二氯甲烷和甲醇(体积比 93:7)的混合液,再分别用 40 倍(mL/g)的 $n\text{-C}_5$ 、 $n\text{-C}_6$ 、 $n\text{-C}_7$ 和 $n\text{-C}_{10}$ 分离得到一系列的沥青质和可溶质。该研究对来自于 Streppenosa 组和 Noto 组及 Sciacca 组的 2 个原油样品进行该项试验,其中, Streppenosa 组原油的 4 个可溶质样品定义了一个 200.0 ± 5.2 Ma (Model 1; $\text{Os}_i = 1.39 \pm 0.11$; $\text{MSWD} = 0.52$) 的 Re-Os 等时线年龄。由于该年龄与其烃源岩沉积年龄非常接近,作者将之解释为岩浆活动导致烃源岩沉积后快速生油。

LIU 等^[20]用前文沥青质次组分研究中的 6 个原油样品以与 GEORGIEV 等^[26]相同的方法获取单个原油的沥青质和可溶质,另加 $n\text{-C}_8$ 和 $n\text{-C}_9$ 2 个系列。实验结果表明:从 $n\text{-C}_5$ 开始,随着用于沉淀沥青质的正烷烃的碳数的增加,所沉淀出来的沥青质百分比变小。不过该趋势只持续到 $n\text{-C}_7$, 之后更高碳数正烷烃沉淀出来的沥青质百分数基本保持不变,这与前人对沥青质沉淀性质的研究相符^[59-60]。沥青质之间、可溶质之间百分含量缺乏变化,且相互之间有相当大一部分的物质重叠(与混合线的特征类似),相应的 Re 和 Os 含量以及 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 也缺乏变化;对于大部分样品而言,沥青质系列和可溶质系列各自重叠在一起,难以独立建立有效的等时线。

与此同时, DIMARZIO 等^[19]和 LIU 等^[20]的研究表明沥青质的次组分之间可能存在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的差异,委内瑞拉的 RM8505 原油的沥青质的次组分甚至定义了名义年龄 98.4 ± 9.5 Ma (Model 1; $\text{Os}_i = 0.7 \pm 0.1$; $\text{MSWD} = 2$) 的等时线。委内瑞拉主要的烃源岩是上白垩统赛诺曼—土伦—康尼亚克阶 La Luna 组烃源岩,其从始新世开始生油 (<56 Ma), 渐新世—中新世才达到生油高峰 ($34\sim 5$ Ma)^[61-62]。

由此可见,沥青质次组分定义的 Re-Os 年龄更接近烃源岩的沉积年龄。LIU 等^[20]认为沥青质内部各组分在铷、钨丰度和同位素组成上的不均一可能保存有地质年龄信息。不过, LIU 等^[20]中的另外 5

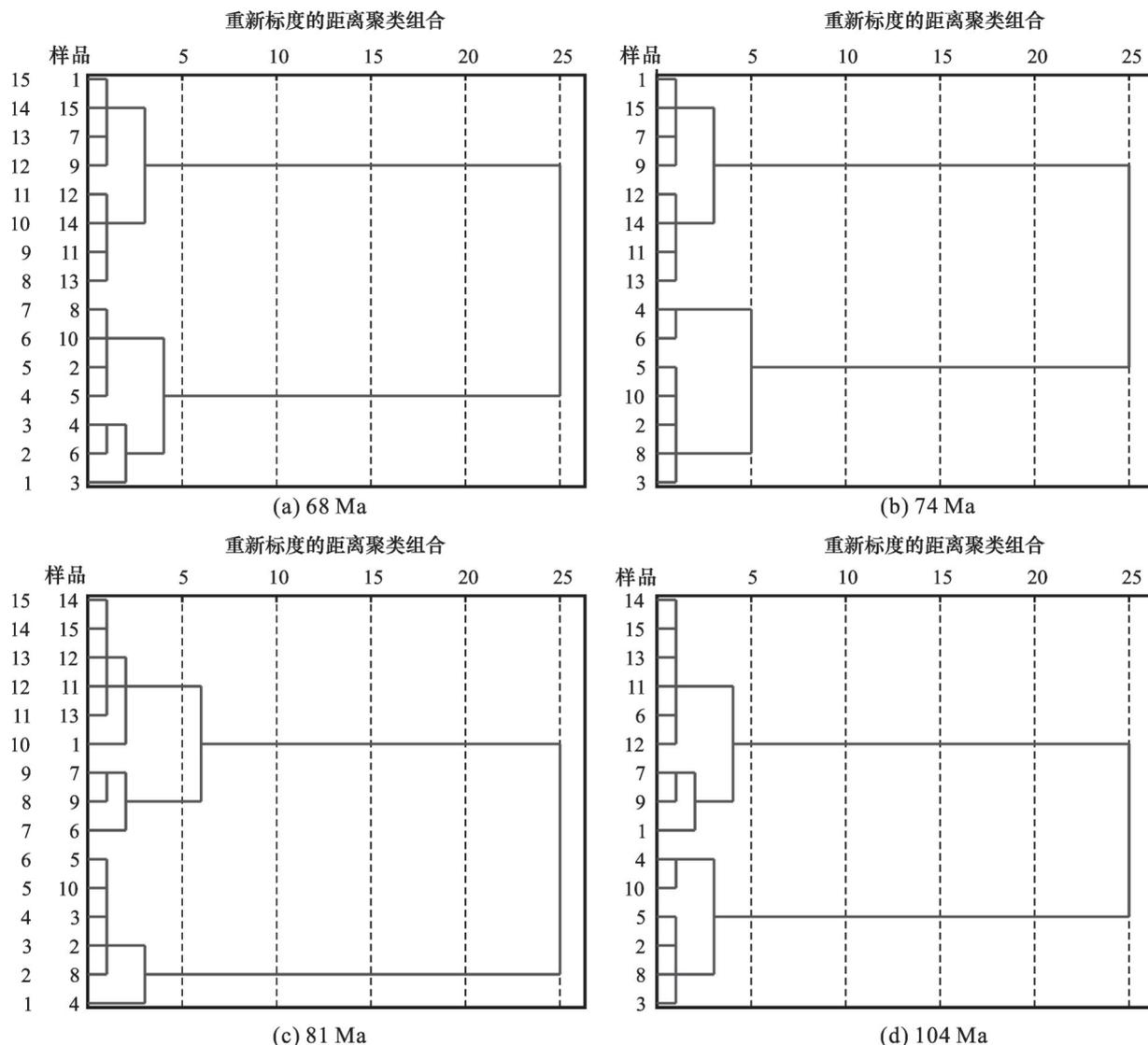


图4 根据 68 Ma、74 Ma、81 Ma 和 104 Ma 时沥青样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 进行的使用平均联接(组间)的层次聚类分析谱系
 Fig.4 Hierarchical clustering results of the Australian asphaltite samples according to $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ at 68 Ma, 74 Ma, 81 Ma and 104 Ma using average linkage (between groups)

表2 澳大利亚石沥青样品层次聚类分析及相应 Re-Os 年龄

Table 2 Hierarchical clustering of Australian asphaltite samples according to Os_i at different timings and corresponding Re-Os dates

	Os_i @ 68 Ma	Os_i @ 74 Ma	Os_i @ 81 Ma	Os_i @ 104 Ma
聚类1	1,7,9,15	1,7,9,15		
年龄	38 ± 67 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.52 \pm 0.43$; MSWD = 1.7)			
聚类2	11,12,13,14	11,12,13,14	11,12,13,14,15	6,11,12,13,14,15
年龄	94 ± 51 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.52 \pm 0.43$; MSWD = 1.7)	94 ± 51 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.52 \pm 0.43$; MSWD = 1.7)	103 ± 22 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.44 \pm 0.18$; MSWD = 1.2)	104 ± 12 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.43 \pm 0.10$; MSWD = 0.91)
聚类3	2,5,8,10	2,3,5,8,10	2,3,5,8,10	2,3,5,8
年龄	79 ± 45 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.56 \pm 0.38$; MSWD = 0.08)	84 ± 32 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.51 \pm 0.28$; MSWD = 0.09)	84 ± 32 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.97 \pm 0.55$; MSWD = 0.0007)	96 ± 59 (Model 1; $\text{Os}_i = 0.40 \pm 0.51$; MSWD = 0.03)

个样品的沥青质次组分却不能得到不确定度合理、地质意义明确的 Re-Os 年龄。笔者认为原油本身性

质和次组分细分的方法可能是决定能不能进行次组分 Re-Os 定年的关键因素。

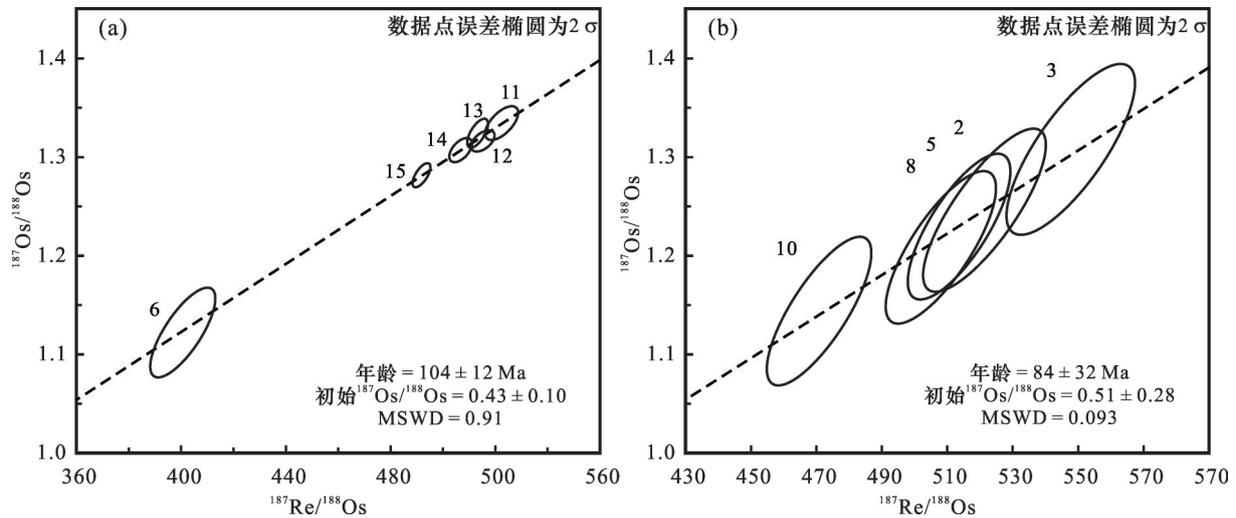


图5 聚类样品的Re-Os等时线

Fig.5 Re-Os isochrons of the clustered samples

6 未来研究展望

十多年来,以原油和沥青为实验对象进行Re-Os定年在含油气系统的生油期—成藏期、原油的热裂解破坏和热化学硫酸盐还原反应、油源对比和油—矿关系方面都取得了一系列成果。此外,室内实验揭示了一些含油气系统地质过程中的Re-Os地球化学行为,包括生油、沥青质丢失以及油水接触,并进行了单个原油样品Re-Os定年的尝试。

同时,Re-Os定年方法还存在诸多的问题和挑战。在实际的应用中,取样策略、定年方法、定年结果的精度以及定年结果的地质意义都有待完善、提高和深入了解,这需要一线的和实验室的石油地质和地球化学研究工作人员的紧密合作,以实际应用促进理论发展。在理论研究方面,仍需要加强原油和沥青在什么样的地质过程中、通过什么样的机制、是否可以达到Os同位素组成的均一以及在多大程度上能够在含油气系统尺度上或者一个沥青脉的尺度达到Os同位素组成的均一并同时保持分异的Re/Os的研究。另外,还要进行原油和沥青的Re-Os体系的封闭性研究。

参考文献 (References)

- [1] GE X, SHEN C, SELBY D, et al. Apatite fission-track and Re-Os geochronology of the Xuefeng uplift, China: Temporal implications for dry gas associated hydrocarbon systems [J]. *Geology*, 2016, 44(6): 491-494.
- [2] MARK D F, PARNELL J, KELLEY S P, et al. Dating of multistage fluid flow in sandstones [J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2048-2051.
- [3] PARNELL J, SWAINBANK I. Pb-Pb dating of hydrocarbon migration into a bitumen-bearing ore deposit, North Wales [J]. *Geology*, 1990, 18(10): 1028-1030.
- [4] SHEPHERD T J, DARBYSHIRE D P F. Fluid inclusion Rb-Sr isochrons for dating mineral deposits [J]. *Nature*, 1981, 290(5807): 578-579.
- [5] 刘文汇, 王杰, 腾格尔, 等. 中国海相层系多元生烃及其示踪技术 [J]. *石油学报*, 2012, 33(Z1): 115-125.
LIU W H, WANG J, TENGER, et al. Multiple hydrocarbon generation of marine strata and its tracer technique in China [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(Z1): 115-125.
- [6] 邱华宁, 吴河勇, 冯子辉, 等. 油气成藏⁴⁰Ar-³⁹Ar定年难题与可行性分析 [J]. *地球化学*, 2009, 38(4): 405-411.
QIU H N, WU H Y, FENG Z H, et al. The puzzlement and feasibility in determining emplacement ages of oil/gas reservoirs by ⁴⁰Ar-³⁹Ar techniques [J]. *Geochimica*, 2009, 38(4): 405-411.
- [7] SELBY D, CREASER R, DEWING K, et al. Evaluation of bitumen as a Re-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.
- [8] SELBY D, CREASER R A. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using Rhenium-Osmium isotopes [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1293-1295.
- [9] 蔡李梅, 陈红汉, 李兆奇, 等. 油气成藏过程中的同位素测年方法评述 [J]. *沉积与特提斯地质*, 2008, 28(4): 18-23.
CAI L M, CHEN H H, LI Z Q, et al. Isotopic dating techniques and their applications to the geochronology of hydrocarbon migration and accumulation: An overview [J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2008, 28(4): 18-23.
- [10] 蔡长娥, 邱楠生, 徐少华. Re-Os同位素测年法在油气成藏年代学的研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2014, 29(12): 1362-1371.

- CAI C E, QIU N S, XU S H. Advances in Re-Os isotopic dating in geochronology of hydrocarbon accumulation[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(12): 1362-1371.
- [11] 陈玲, 张微, 余振兵. 油气成藏时间的确定方法[J]. *新疆石油地质*, 2012, 33(5): 550-553.
- CHEN L, ZHANG W, SHE Z B. Methods for dating of hydrocarbon accumulation [J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2012, 33(5): 550-553.
- [12] 李真, 王选策, 刘可禹, 等. 油气藏铼-钨同位素定年的进展与挑战[J]. *石油学报*, 2017, 38(3): 297-306.
- LI Z, WANG X C, LIU K Y, et al. Rhenium-Osmium geochronology in dating petroleum systems: Progress and challenges[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(3): 297-306.
- [13] 刘文汇, 王杰, 陶成, 等. 中国海相层系油气成藏年代学[J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(2): 199-209.
- LIU W H, WANG J, TAO C, et al. The geochronology of petroleum accumulation of China marine sequence[J]. *Natural Gas Geosciences*, 2013, 24(2): 199-209.
- [14] 沈传波, SELBY D, 梅廉夫, 等. 油气成藏定年的 Re-Os 同位素方法应用研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 31(4): 87-93.
- SHEN C B, SELBY D, MEI L F, et al. Advances in the study of Re-Os geochronology and tracing of hydrocarbon generation and accumulation[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2011, 31(4): 87-93.
- [15] 沈传波, 葛翔, 白秀娟. 四川盆地震旦—寒武系油气成藏的 Re-Os 年代学约束[J]. *地球科学*, 2019, 44(3): 713-726.
- SHEN C B, GE X, BAI X J, et al. Re-Os geochronology constraints on the Neoproterozoic-Cambrian hydrocarbon accumulation in the Sichuan Basin[J]. *Earth Science*, 2019, 44(3): 713-726.
- [16] 沈传波, 刘泽阳, 肖凡, 等. 石油系统 Re-Os 同位素体系封闭性研究进展[J]. *地球科学进展*, 2015, 30(2): 187-195.
- SHEN C B, LIU Z Y, XIAO F, et al. Advancements of the research on Re-Os isotope system in petroleum system[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(2): 187-195.
- [17] 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.
- WANG H J, ZHANG S C, WANG X M. How to achieve the precise dating of hydrocarbon accumulation [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(2): 210-217.
- [18] 张涛, 马行陟, 王伦, 等. Re-Os 同位素油气成藏定年研究进展[J]. *石油地质工程*, 2017, 31(4): 30-34.
- ZHANG T, MA X Z, WANG L, et al. Progress of Rhenium-Osmium isotopes in the study of dating petroleum system[J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2017, 31(4): 30-34.
- [19] DIMARZIO J M, GEORGIEV S V, STEIN H J, et al. Residency of Rhenium and Osmium in a heavy crude oil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 220: 180-200.
- [20] LIU J, SELBY D, ZHOU H, et al. Further evaluation of the Re-Os systematics of crude oil: Implications for Re-Os geochronology of petroleum systems[J]. *Chemical Geology*, 2019, 513: 1-22.
- [21] MAHDAOUI F, REISBERG L, MICHELS R, et al. Effect of the progressive precipitation of petroleum asphaltenes on the Re - Os radioisotope system [J]. *Chemical Geology*, 2013, 358: 90-100.
- [22] HURTIG N C, GEORGIEV S V, STEIN H J, et al. Re-Os systematics in petroleum during water-oil interaction: The effects of oil chemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 247: 142-161.
- [23] MAHDAOUI F, MICHELS R, REISBERG L, et al. Behavior of Re and Os during contact between an aqueous solution and oil: Consequences for the application of the Re - Os geochronometer to petroleum [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 1-21.
- [24] REISBERG L, MICHELS R, MAHDAOUI F. Reply to the comment by Wu et al. (2016) on "Behavior of Re and Os during contact between an aqueous solution and oil: Consequences for the application of the Re-Os geochronometer to petroleum" [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 186: 348-350.
- [25] WU J, LI Z, WANG X C. Comment on "Behavior of Re and Os during contact between an aqueous solution and oil: Consequences for the application of the Re-Os geochronometer to petroleum" [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 186: 344-347.
- [26] GEORGIEV S V, STEIN H J, HANNAH J L, et al. Re-Os dating of maltenes and asphaltenes within single samples of crude oil [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 179: 53-75.
- [27] MARQUES J C. Overview on the Re-Os isotopic method and its application on ore deposits and organic-rich rocks [J]. *Geochimica Brasiliensis*, 2013, 26(1): 49-66.
- [28] REISBERG L, MEISEL T. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques[J]. *Geostandards Newsletter*, 2002, 26(3): 249-267.
- [29] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. 沥青样品铼-钨同位素分析溶解实验研究[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(3): 688-694.
- LI C, QU W J, WANG D H, et al. Dissolving experimental research of Re-Os isotope system for bitumen samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 688-694.
- [30] LIU J, SELBY D. A matrix-matched reference material for validating petroleum Re-Os measurements [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(1): 97-113.
- [31] HURTIG N C, GEORGIEV S V, ZIMMERMAN A, et al. Re-Os geochronology for the NIST RM 8505 crude oil: The importance of analytical protocol and uncertainty [J]. *Chemical Geology*, 2020, 539: 119381.
- [32] 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.
- [33] SEN I S, PEUCKER-EHRENBRINK B. Determination of

- osmium concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of crude oils and source rocks by coupling high-pressure, high-temperature digestion with sparging OsO_4 into a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6): 2982-2988.
- [34] ROONEY A D, SELBY D, LEWAN M D, et al. Evaluating Re - Os systematics in organic-rich sedimentary rocks in response to petroleum generation using hydrous pyrolysis experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 77: 275-291.
- [35] CUMMING V M, SELBY D, LILLIS P G, et al. Re - Os geochronology and Os isotope fingerprinting of petroleum sourced from a Type I lacustrine kerogen: Insights from the natural Green River petroleum system in the Uinta Basin and hydrous pyrolysis experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 138: 32-56.
- [36] LILLIS P G, SELBY D. Evaluation of the Rhenium-Osmium geochronometer in the Phosphoria petroleum system, Bighorn Basin of Wyoming and Montana, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 118: 312-330.
- [37] LIU J, SELBY D, OBERMAJER M, et al. Rhenium-Osmium geochronology and oil-source correlation of the Duvernay petroleum system, western Canada sedimentary basin: Implications for the application of the Rhenium-Osmium geochronometer to petroleum systems [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(8): 1627-1657.
- [38] COLODNER D, SACHS J, RAVIZZA G, et al. The geochemical cycle of Rhenium: A reconnaissance [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1993, 117(1): 205-221.
- [39] HODGE V F, JOHANNESSON K H, STETZENBACH K J. Rhenium, Molybdenum, and Uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: Evidence for conservative behavior [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(17): 3197-3214.
- [40] PAUL M, REISBERG L, VIGIER N, et al. Dissolved Osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(12): 3432-3448.
- [41] ANBAR A D, CREASER R A, PAPANASTASSIOU D A, et al. Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behavior [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(11): 4099-4103.
- [42] SHARMA M, CHEN C, BLAZINA T. Osmium contamination of seawater samples stored in polyethylene bottles [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(9): 618-630.
- [43] CORRICK A J, SELBY D, MCKIRDY D M, et al. Remotely constraining the temporal evolution of offshore oil systems [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1327.
- [44] 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.
- [45] GE X, SHEN C, SELBY D, et al. Neoproterozoic-Cambrian petroleum system evolution of the Micang Shan uplift, northern Sichuan Basin, China: Insights from pyrobitumen Rhenium-Osmium geochronology and apatite fission-track analysis [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(8): 1429-1453.
- [46] GE X, SHEN C, SELBY D, et al. Petroleum-generation timing and source in the northern Longmen Shan thrust belt, Southwest China: Implications for multiple oil-generation episodes and sources [J]. *AAPG Bulletin*, 2018, 102(5): 913-938.
- [47] SCARLETT A G, HOLMAN A I, GEORGIEV S V, et al. Multi-spectroscopic and elemental characterization of southern Australian asphaltites [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 133: 77-91.
- [48] CORRICK A J, HALL P A, GONG S, et al. A second type of highly asphaltic crude oil seepage stranded on the south Australian coastline [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 112: 104062.
- [49] 黄少华, 秦明宽, SELBY D, 等. 准噶尔盆地西北缘超覆带侏罗系油砂地球化学特征及 Re-Os 同位素定年 [J]. *地学前缘*, 2018, 25(2): 254-266.
- HUANG S H, QIN M K, SELBY D, et al. Geochemistry characteristics and Re-Os isotopic dating of Jurassic oil sands in the northwestern margin of the Junggar Basin [J]. *Earth Science Frontiers*, 2018, 25(2): 254-266.
- [50] 黄少华, 秦明宽, 许强, 等. 准噶尔盆地西北缘深部烃类流体与表生氧化流体叠合铀成矿作用 [J]. *地质学报*, 2018, 92(7): 1493-1506.
- HUANG S H, QIN M K, XU Q, et al. Superimposed Uranium metallogenesis between deep hydrocarbon fluid and supergene oxidation fluid in the northwestern margin of Junggar Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(7): 1493-1506.
- [51] WANG P, HU Y, LIU L, et al. Re-Os dating of bitumen from paleo-oil reservoir in the Qinglong Antimony deposit, Guizhou Province, China and its geological significance [J]. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 2017, 91(6): 2153-2163.
- [52] FINLAY A J, SELBY D, OSBORNE M J. Petroleum source rock identification of United Kingdom Atlantic Margin Oil Fields and the Western Canadian Oil Sands using Platinum, Palladium, Osmium and Rhenium: Implications for global petroleum systems [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 313-314: 95-104.
- [53] TRIPATHY G R, HANNAH J L, STEIN H J, et al. Radiometric dating of marine-influenced coal using Re-Os geochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 13-23.
- [54] GOSWAMI V, HANNAH J L, STEIN H J. Why terrestrial coals cannot be dated using the Re-Os geochronometer: Evidence from the Finnmark Platform, southern Barents Sea and the Fire Clay coal horizon, central Appalachian Basin [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 188: 121-135.
- [55] JAFFE L A, PEUCKER-EHRENBRINK B, PETSCH S T.

- Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 198(3-4): 339-353.
- [56] PEUCKER-EHRENBRINK B, HANNIGAN R E. Effects of black shale weathering on the mobility of Rhenium and Platinum group elements [J]. *Geology*, 2000, 28(5): 475-478.
- [57] 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(4): 421-430.
- LI C, QU W J, WANG D H, et al. Advances in the study of the Re-Os isotopic system of organic-rich samples [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2010, 29(4): 421-430.
- [58] 王剑, 付修根, 杜安道, 等. 羌塘盆地胜利河海相油页岩地球化学特征及 Re-Os 定年 [J]. *海相油气地质*, 2007, 12(3): 21-26.
- WANG J, FU X G, DU A D, et al. Organic geochemistry and Re-Os dating of marine oil shale in Shenglihe area, northern Tibet, China [J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2007, 12(3): 21-26.
- [59] CORBETT L W, PETROSSI U. Differences in distillation and solvent separated asphalt residua [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1978, 17(4): 342-346.
- [60] MITCHELL D L, SPEIGHT J G. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents [J]. *Fuel*, 1973, 52(2): 149-152.
- [61] JAMES K H. The Venezuelan hydrocarbon habitat, part 1: Tectonics, structure, palaeogeography and source rocks [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 2000, 23(1): 5-53.
- [62] SUMMA L L, GOODMAN E D, RICHARDSON M, et al. Hydrocarbon systems of northeastern Venezuela: Plate through molecular scale-analysis of the genesis and evolution of the eastern Venezuela Basin [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2003, 20(3): 323-349.

Recent research progresses on Re-Os geochronology and Re-Os elemental and isotopic systematics in petroleum systems

SAI Yan-Ming¹, TIAN Hui², LI Jie³, LIU Yin-Shan⁴, ZHANG Bin⁵, LIU Jun-Jie³

(1. *Petroleum Engineering Technology Research Institute of the Southwest Oil and Gas Branch of SINOPEC, Deyang 618000, China;*

2. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

3. *State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

4. *Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) Co., Xi'an 710065, China;*

5. *Foreign Cooperation Department, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China)*

Abstract: Re-Os geochronometer has been used in the dating of the generation-accumulation, thermal cracking and thermochemical sulphate reduction of crude oil and the oil-source correlation of petroleum systems in recent years. Re and Os concentrations are higher in the asphaltene fraction of crude oil and the earlier precipitated fractions of asphaltene. The correlations of the Re-Os isotopic systematics between asphaltene and maltene and among the fractions of asphaltenes are complex. It is shown by experiments that Re and Os can transfer from water to oil rapidly in significant amount. However, Re-Os dating with multiple crude oil samples is suffering from great uncertainties while single oil dating methodology does not always work. A bright future for the application of Re-Os geochronometer on the dating of crude oil generation and accumulation requests further research on the homogenization mechanism of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, the closed system of Re-Os systematics and how Re and Os reside in crude oil.

Key words: Petroleum system; Re-Os dating; Oil source correlation; Re-Os systematics; Oil-water contact

Foundation items: The Guangdong Basic and Applied Basic Research Fund (Guangdong-Guangzhou Joint Fund) (Grant No. 2019A1515110310); The Open Fund of Carbonate Reservoir Key Laboratory of CNPC (Grant No. RIPED-HZDZY-2019-JS-694).