

沉积岩钾、氩分布与天然气氩同位素^①

—以渤海湾、四川和鄂尔多斯盆地为例

刘文汇 徐永昌

(中国科学院兰州地质所气体地球化学国家重点实验室, 730000)

提要 本文对渤海湾盆地、四川盆地和鄂尔多斯盆地等天然气产区 41 个不同深度、不同时代和不同岩性的油气源岩和储集岩利用 K-Ar 年龄测定法进行 K、Ar 分析、表面年龄测定和粘土矿物分析, 探讨了沉积岩中钾、氩的时代和区域分布特征及泥质岩钾含量与粘土矿物中伊利石含量的关系, 并对泥质岩和碳酸盐岩的钾氩分布进行对比研究, 指出了沉积岩钾丰度的时代演化旋回及其特点, 并讨论了岩石中的钾氩来源及赋存状态以及天然气中氩的来源及其进入气藏的运移机理。

关键词 K-Ar 法表面年龄 沉积盆地 粘土矿物分析 放射性成因氩 空气氩

第一作者简介 刘文汇 男 35 岁 副研究员 同位素地质学

天然气中氩同位素组成主要取决于源岩时代、钾含量和储层时代效应(刘文汇等, 1986)。钾-氩法是地质年代学的重要方法之一。目前钾-氩法测定的主要对象是火成岩和变质岩中的云母、长石、辉石和角闪石等单矿物(Faure, 1977), 用于沉积岩研究较少, 主要作一些沉积岩中海绿石等矿物的测定, 全岩测定更少。仅 Perry (1974) 和 Hower 等(1983) 为研究成岩过程中粘土矿物结构变化和碎屑物质的化学变化, 进行过泥质岩中粘土矿物(蒙脱石-伊利石)和全岩的钾氩分析。从岩石矿物特征来看, 粘土矿物成分复杂、结构松散、成因多样、易于变化。对其中 $^{40}\text{Ar}^*$ (放射成因氩) 的保存性差, 很难满足 K-Ar 法年龄测定要求。因此, 氩的析出为天然气中 $^{40}\text{Ar}^*$ 来源提供了物质基础。因此, 把沉积岩中钾、氩分析与天然气中 $^{40}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}$ 组成联系起来, 能为探讨天然气中氩同位素组成提供重要信息。为此, 笔者选择了我国数个天然气产区不同深度、不同时代、不同岩性的油气源岩和储层岩心, 进行钾、氩丰度分析和粘土矿物分析, 并讨论其分布规律、岩石中氩的来源、赋存状态和控制因素及其与天然气中氩同位素组成的关系。

一、样品采集、分布及分析

1. 样品分布

样品采自我国天然气氩同位素研究较为深入的地区, 包括四川盆地、渤海湾盆地和鄂尔多斯盆地等 41 个钻井岩心。岩性有泥岩、油页岩、泥灰岩、碳酸盐岩和变质岩, 地层分布从震旦系到上第三系。由于受油气形成地质条件和采样条件所限, 渤海湾盆地岩样主要为第

^①由国家自然科学基金和气体地球化学国家重点实验室资助项目

三系和奥陶系. 前者多为泥质岩, 后者以碳酸盐岩为主, 泥灰岩次之. 四川盆地样品分布在中生界以前, 泥质岩与碳酸盐岩均有.

2. 样品分析

沉积岩全岩样品使用 K-Ar 法年龄测定法. 5 克左右 40—60 目样品用于 K、Ar 分析; 泥质岩用 500 克左右, 小于 200 目作粘土矿物分析. 采用原子吸收分光光度法测定钾, 分析误差小于 3%. 氩同位素测定用同位素稀释法, 用 MM-1200 型和 ZHT-1301 型质谱仪分析, 误差小于 3%. 测定结果列于表 1. 表中 M 为蒙脱石, I 为伊利石, Ka 为高岭石; Ch 为绿泥石.

表 1 样品分析结果表

Table 1 The distribution of samples and analyses date of sedimentary rocks

盆地	样品编号	岩性	层位	深度 (m)	K%	⁴⁰ Ar	Ar(air)	表面年龄 Ma	粘土矿物相对含量 %		
						($\cdot 10^{-10}$ mol/g)			M	I	Ka+Ch
渤海湾	01	浅灰色泥岩	Es ₁	2500	3.69	13.03	1.49	132		76	24
	02	灰黑色页岩	Es ₂	2442	2.73	11.70	1.39	232			
	03	灰色泥岩	Es ₃	2441	2.85	9.99	1.02	192		49	51
	04	灰色泥岩	Es ₃	3500	3.59	13.75	1.71	208		63	37
	05	灰黑色泥岩	Es ₄	3832	3.53	12.12	0.99	188		70	30
	06	灰色泥岩	P	3470	1.04	4.10	0.51	214		43	57
	07	泥岩	O	3925	1.54	9.14	0.73	313	2	5	93
	08	灰色灰岩	Є	2550	0.18	1.36	1.16	389			
	09	油页岩	Es ₁	3318	2.51	7.42	1.83	173	5	68	27
	10	泥灰岩	Es ₁	3368	2.71	8.88	1.01	120	21	43	21
	11	泥岩	Es ₂	3451	2.47	8.76	2.70	194	7	79	13
	12	碳质泥岩	C-P	2925	0.35	3.71	1.36	526	2		98
	13	泥岩	O	3769	1.24	15.39	0.58	603		19	81
	14	灰质白云岩	O	3950	1.76	7.35	1.07	226			
	15	泥灰岩	O	4335	2.89	16.13	1.25	296		100	
	16	灰岩	O	4375	0.16	1.25	1.45	402			
	17	泥云岩	O	4543	2.18	15.30	1.48	365			
	18	白云岩	Z	3368	0.04	0.32	0.54	413			
	19	板岩	Z	4285	2.44	8.08	0.89	182		56	44
	20	灰绿色泥岩	Nm	1084	2.08	20.12	0.44	487	43	30	27
	21	灰绿色泥岩	Es ₁	1575	2.03	9.80	0.14	259	25	42	33
	22	碳屑泥岩	Es ₂	1881	2.16	7.47	4.26	189	34	28	38
	23	泥质粉砂岩	Es ₃	3254	2.28	8.31	3.53	199		52	48
	24	灰黑色泥岩	Es ₄	1518	2.24	8.99	3.21	218	3	53	44
	25	碳质泥岩	JH	3728	2.78	8.63	2.57	171		41	59
	26	灰色灰岩	O	2173	2.08	21.92	0.84	525			
	27	灰色灰岩	O	3963	0.33	5.84	0.94	805			
	28	白云质灰岩	O ₂	4003	1.66	9.77	2.67	311			
	29	深灰色泥岩	Tf	605	2.32	19.68	3.22	432		12	88
30	深灰色灰岩	Tc	2306	0.34	0.99	1.71	161				
31	黑色页岩	T ₃	2742	3.28	19.24	0.99	310		67	33	
32	含碳泥岩	P ₂	886	0.86	2.78	0.88	171	12	8	80	
33	含云灰岩	P ₁	2681	0.05	0.49	1.44	491				
34	灰色灰岩	P ₁	4449	0.17	1.88	0.43	556				
35	灰黑色泥岩	Sr ₂	1482	2.94	24.78	0.76	430		70	30	
36	深灰色页岩	O	1805	5.38	29.12	0.57	292				
37	灰色泥灰岩	Є	2010	3.76	13.46	1.95	195				
38	深灰砂泥岩	Є	2376	4.15	92.96	1.54	974		66	34	
39	白云岩	Z	3092	0.34	2.05	0.70	318				
鄂尔多斯	40	灰黑色泥岩	T ₃	1979	2.49	46.43	14.20	844		59	41
	41	碳质泥岩	J	1147	2.49	24.37	12.41	491		54	46

二、结果讨论

1. 沉积岩中钾含量、氩同位素丰度分布

沉积岩表面年龄与地质年龄对比研究发现，两者在不同层系中有不同程度的差别。一般情况下，年青沉积岩系 K-Ar 表面年龄偏大，古老岩系年龄偏小，这种变化基本以晚古生代为界，年代愈新或愈老的岩系偏离程度愈大。测定结果与 Hower 等 (1963) 对页岩测定的 K-Ar 年龄结果一致。沉积岩中存在大量的粘土矿物，它们对氩的保存性相对差，愈老的沉积岩在地质演化过程中受成岩作用、构造运动和蚀变作用等物理化学作用影响愈大，与钾相比丢失的氩也就愈多，从而导致其表面年龄偏低。另一方面，沉积岩碎屑物质中会残存母岩中 $^{40}\text{Ar}^*$ (放射性成因氩)，在古老岩系中，母岩与沉积岩相对年龄差别小而不明显，在年青沉积岩中，碎屑物质的年龄相对沉积期年代差别大，碎屑中残存的 $^{40}\text{Ar}^*$ 就显得很重要。

通过分析可以看出泥质岩与碳酸盐岩的钾、氩有以下分布特征：

(1) 沉积岩钾氩区域和时代分布

渤海湾盆地第三系钾含量相对较高 (2.03—3.69%)，表面年龄在 119—230Ma 范围内，远大于地质年龄。奥陶系、石炭系和二叠系泥质岩钾含量较低，可能与煤系有关，粘土矿物以高岭石为主。伊利石含量偏低，表面年龄小于地质年龄，这可能与该区燕山—印支运动引起 $^{40}\text{Ar}^*$ 析出有关。碳酸盐岩低的钾含量与偏低的表面年龄是该类岩石只有 $^{40}\text{Ar}^*$ 析出的反映。震旦系板岩测定年龄为 182Ma，与侏罗纪相当，可以推测该年龄大概是燕山期构造作用期后重新启动的

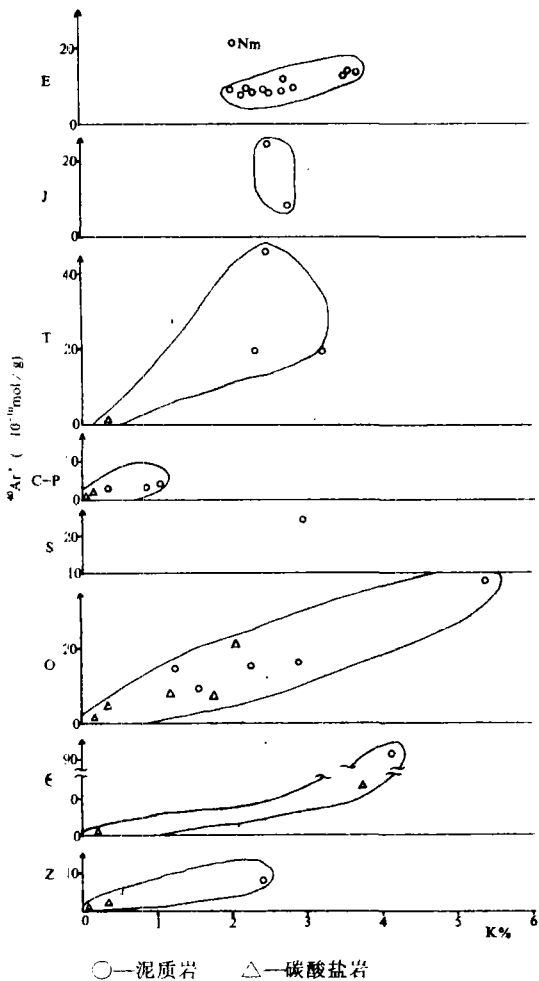


图 1 沉积岩钾氩时代分布图

Fig. 1 The geochronical distribution of K and Ar in sedimentary rocks

K-Ar 年龄时钟。四川盆地泥质岩钾含量为 0.86—5.38%， $^{40}\text{Ar}^*$ 丰度为 $(19-92) \times 10^{-10} \text{mol/g}$ 。碳酸盐岩钾含量 0.05—0.34%， $^{40}\text{Ar}^*$ 为 $(0.49-2.05) \times 10^{-10} \text{mol/g}$ 。明显反映出两类岩石钾含量和与其有生成联系的 $^{40}\text{Ar}^*$ 丰度差别。表面年龄变化大，部分大于地

质年龄,部分小于地质年龄.鄂尔多斯盆地钾、氩丰度相对高, $Ar_{(a)}$ (空气氩) 含量异常高, 达总氩的 25—30%. 表面年龄大于地质年龄表明, 该盆地为稳定沉积盆地, 三叠系—侏罗系为连续沉积, 物源稳定, 缓慢的成岩作用导致岩石矿物中 ^{40}Ar 析出较少, 甚至吸附的空气氩也大量保存在岩石中, 表面年龄表明, 三叠系—侏罗系的沉积母岩老于奥陶系, 氩的较少析出也表现在该区天然气中偏低的 $^{40}Ar/^{36}Ar$ 比值上 (刘文汇等, 1987).

在沉积岩中, 除时间因素外, 影响钾、氩丰度的因素很多, 主要是体系的开放性. 沉积岩对 ^{40}Ar 的保存性差. 在地质作用和地球化学作用中会引起钾元素的带出带人. 这种变化对不同时代的岩石影响程度不同. 图 1 为沉积岩钾氩的时代分布图. 可以看出, 各个时代泥质岩的钾、氩丰度均大于碳酸盐岩的丰度. 钾含量的分布范围为 0.04—5.5%, 泥质岩平均含量为 $2.57 \pm 1\%$, 碳酸盐岩的钾含量主频度为 0.3%, 同一时代泥质岩钾含量大于碳酸盐岩钾含量. 氩的分布范围较大, 同时代岩石中 $^{40}Ar^*$ 与钾的分布具良好的正相关性, 反映出母体元素钾对子体氩的控制.

(2) 沉积岩中空气氩的演化 岩石中空气氩主要以吸附和层间水溶状态存在于沉积岩中. 不同时代空气氩的丰度如图 2 所示. 可以看出, 沉积岩中空气氩有随时代变老而降低

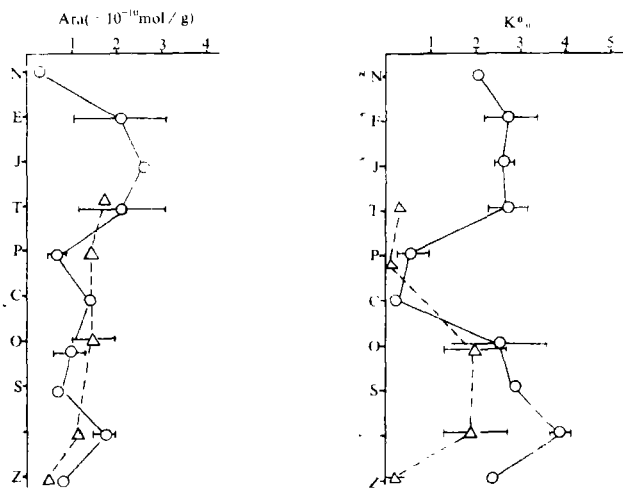


图 2 沉积岩 $Ar_{(a)}$ 和钾丰度的时代演化图

Fig. 2 The geochronic evolution of $Ar_{(air)}$ and K-contents in sedimentary rocks

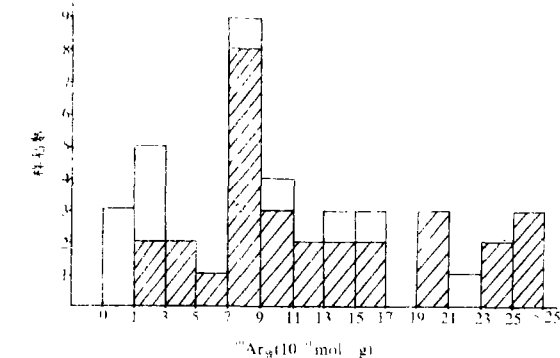
的趋势. 与泥质岩相比, 碳酸盐岩中 $Ar_{(a)}$ 含量变化趋势较稳定, 而泥质岩却因沉积成岩作用和埋深而有所变化. 上第三系及部分下第三系泥质岩, 处于成岩作用初期, 固结较差, 在样品分析预热真空抽气时, 这些岩石中吸附的空气氩大量析出, 导致分析结果中 $Ar_{(a)}$ 偏低. 而埋藏相对深或成岩作用强的岩石, 在成岩过程中压实失水和矿物转变脱水, 含水量从初期的 70% 左右逐渐减少, 至变质作用阶段时则近于零. 水的减少使其中赋存的 $Ar_{(a)}$ 随之降低. 碳酸盐岩成岩作用相对快, 结晶过程中捕获的含 $Ar_{(a)}$ 水脱出较困难. 因此, 尽管初期含水量低, 但演化过程中析出较慢, 仅以扩散形式逐步丢失 $Ar_{(a)}$, 从而造成 $Ar_{(a)}$ 随时代变老明显

代碎屑来源占40—60%，古生代在50%以下，但部分泥质岩中 $^{40}\text{Ar}^*$ 的损失达40%，前寒武系岩石中70—90%的 $^{40}\text{Ar}^*$ 丢失(图5)。碳酸盐岩中 $^{40}\text{Ar}^*$ 相对少，绝大部分以 $^{40}\text{Ar}^*$ 的析出丢失为主。由于岩石矿物组合之差异，古生代部分泥灰岩也有 $^{40}\text{Ar}^*$ 过剩达40—60%的例子。 $^{40}\text{Ar}^*$ 的演化为：泥质岩比同时代碳酸盐岩高。从时代上看，前寒武系保存的 $^{40}\text{Ar}^*$ 相对低，寒武系—奥陶系保存量较高，石炭系—二叠系保存最少。中生代以后岩石中 $^{40}\text{Ar}^*$ 又相继上升。前寒武系中 $^{40}\text{Ar}^*$ 低是长期扩散丢失的结果；上古生界—中生界 $^{40}\text{Ar}^*$ 的降低是气源岩形成油气而被带出的原因，新生代源岩中 $^{40}\text{Ar}^*$ 相对的大量存在主要是碎屑物质中残存有 $^{40}\text{Ar}^*$ 。因此，控制岩石中放射成因氩丰度的主要因素是岩石的钾含量、氩的析出条件、钾赋存矿物的性质和岩石的地质演化时间。

2. 岩石钾、氩分布与天然气中氩的来源

天然气中氩主要与源岩，其次是储层中钾、氩特征有关。因此，必须对其制约因素进行探讨。(1)沉积岩中氩的行为。如前所述，沉积岩形成的地质作用、环境条件差别很大，成分、组构变化也很大，氩的行为较为复杂。

1. 沉积岩中氩的来源。根据沉积岩的形成演化特点，氩有二种来源：一是沉积碎屑矿物中继承的母岩矿物中钾衰变形成的 $^{40}\text{Ar}^*$ ，二是沉积岩中包含和吸附的沉积水中溶解的空气氩(徐永昌, 1976)；三是自生矿物形成后钾衰变形成的 $^{40}\text{Ar}^*$ 。沉积岩中 ^{36}Ar 几乎只有第二种来源。二种来源均有 $^{40}\text{Ar}^*$ 产生和存在。因此，除空气氩外，氩的形成与岩石中钾的赋存状态有联系。



$$\text{沉积岩 } ^{40}\text{Ar}^* \text{ 丢失率} = \frac{B - A}{B} \%_0$$

$$\text{碎屑岩 } ^{40}\text{Ar}^* \text{ 丢失率} = \frac{1 - B}{4} \%_0$$

A—岩石中实测 $^{40}\text{Ar}^*$

B—地层年龄理论计算 $^{40}\text{Ar}^*$

图4 沉积岩中 $^{40}\text{Ar}^*$ 丰度频率图

Fig. 4 The frequency distribution of $^{40}\text{Ar}^*$ in sedimentary rocks

存状态有联系。

② 沉积岩中氩的赋存矿物特征。沉积岩中碎屑矿物主要为石英、长石和云母类矿物。自生矿物多为硅酸盐、碳酸盐及蒸发盐矿物，包括一部分粘土矿物。碎屑中的石英钾含量低($<0.1\%$)，相应地 $^{40}\text{Ar}^*$ 亦低，对天然气中氩同位素组成影响甚微；碎屑长石为钾长石和酸性斜长石，它们对氩的保存性差，一般情况给出的年龄偏低20—30%。由于其中钾、氩含量高，在成岩作用和矿物存在期有大量氩析出(Perry, 1974)，是地下水和天然气中氩的来源之一。云母类矿物钾、氩含量亦较高，在成岩演化过程中也会析出一部分氩。粘土矿物是油气源岩(泥质岩)的主要组分，整个粘土矿物在沉积岩中占60%左右。粘土矿物中含钾矿物为伊利石、海绿石和混层矿物，亦是泥质岩的主要组分。因此，钾的含量取决于岩石中伊利石、海绿石和伊—蒙混层矿物的含量。粘土矿物对氩的保存性差，在油气形成演化阶段

会大量析出. 因此, 这类矿物无疑是天然气中氩的最主要来源. 碳酸盐岩的钾赋存状态, 除沉积过程中吸附的 $Ar_{(a)}$ 外, $^{40}Ar^*$ 母体钾在岩石中是次要组分, 仅以海绿石或伊利石形式混入, 故钾含量很低 ($0.3\% \pm$). 在沉积岩中氩除吸附或占据晶格外, 还可吸附在晶格结构缺陷里 (Hart, 1962). 综上所述, 泥质岩中 $^{40}Ar^*$ 及其母体钾的丰度由下列条件决定: 泥质岩形成的时代; 碎屑中继承的钾氩量; 沉积岩成岩过程中俘获和丢失的钾氩量; 岩石中含钾矿物数量和后期演化过程中钾的俘获和氩的丢失.

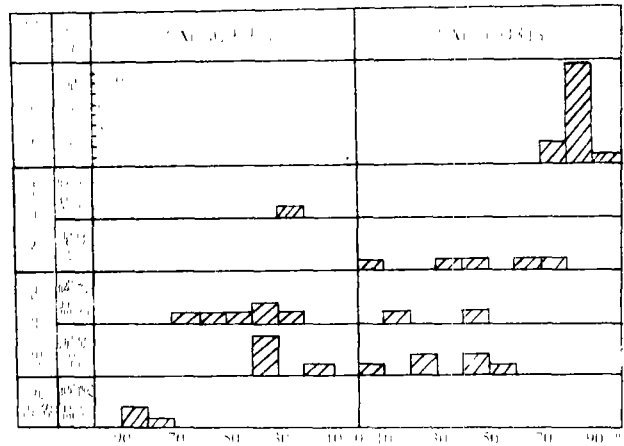


图 5 沉积岩中 $^{40}Ar^*$ 丢失与过剩程度图

Fig. 5 The degrees of lost and excess of $^{40}Ar^*$ in sedimentary rocks

(2) 天然气中氩的来源、运移机理 研究表明, 天然气中氩为放射成因氩和空气氩. 无论 $^{40}Ar^*$ 还是 $Ar_{(a)}$, 均以一定的物理化学方式赋存于沉积岩中, 通过地质作用进入气藏. 故天然气中氩主要来自气源岩. 氩从源岩中进入气藏的运移分两个阶段, 首先是 $^{40}Ar^*$ 从晶格中释放或吸附状态氩的解吸, 然后运移进入天然气藏. 两阶段的特征为: ① 氩从源岩中的析出. 矿物晶格中的氩主要以自由状态迁移 (潘钦科, 1984). 同时也与外部条件和氩在自然界的出现形式 (所处的状态, 钾的赋存状态, 在晶格中的位置、温度、压力等) 有关. 初次迁移主要是扩散和晶格破坏及变化. 在没有严重损伤的晶格中, 扩散是氩初次迁移的主要方式. 在沉积岩中, 由于钾分布的不均匀和热扩散作用的影响, 氩的浓度也不相同并发生变化, 造成晶体中氩存在浓度差而扩散迁移. 根据 Odin (1982) 的矿物学加热实验, 证明除简单的扩散外, 氩原子还存在其它析出机理. 一种机理认为 (Шуколюков, 1972), 氩象晶格中其它原子一样处于振荡运动中, 在较高温度时, 振幅增大, 使氩原子足以从结构位置跃出. 另外, 振动和超声波对氩的析出也有影响. 构造运动、应力集中导致的地震作用使岩石破碎的同时激发高频弹性振动. 深部的超声振动通过岩石时能析出放射性气体和其它结合不牢的元素, 使地下水富集稀有气体 (Султаноджаев, 1983). 振动在含水岩石内传播, 加速各种物理化学作用, 同时使岩石完整性破坏, 增强岩石析气作用.

沉积岩中含钾碎屑物质中保存的母岩衰变形成的 $^{40}Ar^*$, 在成岩演化过程中, 蒙脱石向伊利石转化, 表现为层间钾离子的增加, 而钾离子来自碎屑物质中的钾长石和云母类矿物等

其内部结构的离子交换为： K^+ +蒙脱石 \rightarrow 伊利石+绿泥石+石英。在第三系沉积岩中这种演化较为明显，如图6所示，随埋深增加，岩石中钾含量与粘土矿物中伊利石同步增加。这些含钾碎屑中钾的重新分配，是在碎屑矿物分解时从中丢失母岩中保存的 $^{40}Ar^*$ （Hower等，1963，Perry，1974等），成为成岩过程中天然气 $^{40}Ar^*$ 的重要来源。

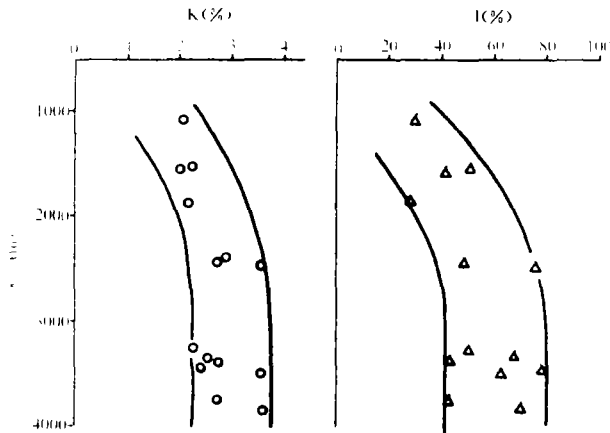


图6 第三系岩石埋深与钾丰度和伊利石含量演化图

Fig. 6 The evolution of K-contents and illite contents with depth for Tertiary system.

在任何地质体中，氩的迁移不仅取决于其物理化学性质，而且取决于包括时间因素在内的外界条件。首先是温度，在某一矿物相应临界温度以下迁移速率很低，如黑云母 $20^{\circ}C$ 时氩迁移常数为 10^{-29} — 10^{-34} 个/秒，意味着 10^9 年中10kg黑云母仅有一个原子发生迁移。随温度增加氩的析出速度迅速增加，在 $300^{\circ}C$ 条件下，年龄为 10^8 年的黑云母中70%的 $^{40}Ar^*$ 从结构中析出（Шуколюков，1972）。因此，在油气形成演化的温度范围内，有大量氩从源岩中析出。②源岩中氩进入气藏的机理。仅凭扩散解吸作用使氩进行远距离运移是困难的，它们仅弥散在岩石、矿物及其微裂隙中。因此，氩的进一步迁移是在其它动力条件下进行的。再次迁移有两种途径：一是局部地段氩与其它气体（特别是烃类气体、 N_2 和 CO_2 等）一起克服岩石静水压力，呈游离气相成为气藏中氩的来源（徐永昌，1972）；另一是从晶格中析出的氩溶解于成岩水或原油携带进入油气藏。氩离开矿物晶格后迁移速度增大20—30个量级（在晶格中扩散系数小于 $10^{-20}cm^2/秒$ ，而水中扩散系数约为 $10^{-5}cm^2/秒$ 。在其它条件相同时，石油中氩的溶解度比淡水中大5—10倍，（Шуколюков，1972）。溶解于水和石油的氩迁移到一定位置，常常由于压力降低和矿化度变化从溶液中析出进入气藏。由此可见，天然气中氩的丰度主要与氩的初次析出有关，这也是造成天然气氩同位素年代积累效应的主要原因。

参 考 文 献

- (1) 刘文汇, 徐永昌, 1987中科院兰州地质所生物, 气体地球化学开放实验室1986年研究年报. 甘肃科学技术出版社, 191-200页.
- (2) 沈平, 徐永昌, 1983沉积学报, 1卷3期, 109-122页.
- (3) 徐永昌, 1976, 石油地质学译文集, 第三集, 科学出版社, 299-308页.
- (4) Faure. G. 1977 Principles of Isofope Geology, John.Wiley & Sons.Newyork.
- (5) Hower. J., et al. 1963 Geochim.et Cosmochim. Acta.V.27 p.405-410.
- (6) Odin. G.S., 1982 Numerical Datingr in Stratigraphy, Edited by Odin. G. S. John Wiley & Sons. ltd. p.333-343.
- (7) Perry, E.A., 1974 Bull. Geol. Soc. America. V.85 p.827-830.
- (8) Ронов.А.Б. и Митлсов. А.А., 1970 Геохимия. №.4.
- (9) Шуколюков Ю. А., И Левский.Л. К., 1972 Геохимия И Космохимия Изотопнов Благородных Газов, МОСКВА Атомиздат М.

The Distribution of K and Ar in Sedimentary Rock and the Ar Isotope of Natural Gas From Some Oil-gas-bearing Basins in China

Liu Wenhui Xu Yongchang

(State Laboratory of Gasgeochemistry, Lanzhou Institute of Geology,
Chinese Academy of Sciences Lanzhou)

Abstract

The K and Ar contents and apparent ages of 41 core samples of different depth, time and lithology from oil-gas bearing basins of Bohaiwan, Sichuan and Ordos have been analysed and determined, and the clay minerals of 26 samples from the basins have also been analysed. The distributive characteristics of K and Ar contents in the different districts and time as well as the relationship between K-contents and illite contents of clay minerals in mudrocks have been studied. The distributions of K, Ar contents for mudrocks and carbonate rocks have contrastively been studied. The relationship between of Ar isotopic in sedimentary rocks and natural gases has been studied, too. The results show that: ① The apparent ages is higher than geological ages in younger rocks, but lower in older rocks. ② As contrasted to mudrock, the K and Ar contents are lower in the carbonate rock in the same period. ③ The $Ar_{(air)}$ of sedimentary rocks mainly comes from the atmosphere argon which dissolved in sedimentary water and adsorped on fragments. There is a trend of decrease of $Ar_{(air)}$ with the development of diagenesis and the lapse of time. ④ As affected by the evolution of crust, diagenises and tectonics, the K-content constribution is cyclically chracterized, increase from Z to O, and decrease from O to P, than increase from P to J, and reduce since then. The whole evolution above is mainly divided into two cycles which indicate the active and stable evolution of crust respectively. ⑤ Plenty

of illite widespread in mudrocks and there is a good relation between the K⁺-content of mudrocks and illite content of clay minerals, which shows that the K element in mudrock occupied lattices of illite. The distribution of $^{40}\text{Ar}^*$ is controlled by geological period lithology, and particularly depends upon the loss degree of Ar diffusion from rocks and the remanent degree of Ar in detrital minerals. $^{40}\text{Ar}^*$ in carbonate rock largely diffused. By comparison with theoretical value, lost $^{40}\text{Ar}^*$ in mudrocks is about 70–90% in pre-Pz, and about 40% in some of Pz. $^{40}\text{Ar}^*$ remained in sediments is about 80–90% in Kz and about 40–60% in Mz and less than 50% in Pz. The lower concentration of $^{40}\text{Ar}^*$ in pre-Pz resulted from the long period diffusion, but that in Pz–Mz is due to the Ar migration from source rock with natural gas. The higher $^{40}\text{Ar}^*$ content in Kz mainly remained in detrital mineral.

According to the geochemical and geological data, the following conclusions can be drawn: (1) Ar in sedimentary rocks have three origins: the radiogenic Ar trapped in sedimentary detrital minerals, atmosphere Ar dissolved in sedimentary water then included and adsorpted in the rock and radiogenic Ar from autogenic K-bearing minerals. (2) Owing to widely existing illites included K-element in the mudrocks, the source rocks could contribute $^{40}\text{Ar}^*$ to natural gases. (3) Argon in natural gas originated from radiogenic and atmospheric argon in strata. (4) Argon migrated to gas reservoirs by two steps: First, diffusion or crystal body changed and broken takes the $^{40}\text{Ar}^*$ out of the crystal skeleton. Desorption puts atmosphere argon from rocks surface. Second, both $^{40}\text{Ar}^*$ and Ar (air) of first migration gradually transports by surmounted static water pressure and block condition with water and other gases (carbon dioxide, hydrocarbons, nitrogen and others). The velocity of the latter migration is faster than the former. Therefore the content of argon in natural gas is in close relationship with the argon of the first migration. That is the reason why the argon isotopic composition of natural gas reflects the $^{40}\text{Ar}^*$ chronological accumulation effect in the gas source rocks.