



## 沉积岩定年及应用：问题与展望

韩志宇, 王非, 师文贝

### 引用本文:

韩志宇, 王非, 师文贝. 沉积岩定年及应用：问题与展望[J]. 沉积学报, 2022, 40(2): 360–379.

HAN ZhiYu, WANG Fei, SHI WenBei. Dating and Application for Sedimentary Rocks: Problems and prospects[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2022, 40(2): 360–379.

### 相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

#### 碎屑锆石年代学在沉积物源研究中的应用及存在问题

Considerations on the Application of Detrital-Zircon Geochronology to Sedimentary Provenance Analysis

沉积学报. 2017, 35(1): 46–56 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2017.01.005>

#### 皖南志留系唐家坞组物源分析:来自碎屑锆石年代学和岩石地球化学的制约

Provenance Analysis for the Clastic Rocks in Tangjiawu Formation, South Anhui: Constraints from Detrital Zircon Ages and Geochemistry Characteristics

沉积学报. 2018, 36(1): 42–56 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-0550.2018.007>

#### 凝灰岩型含油层系特征与成因分析——以准噶尔盆地火烧山油田二叠系平地泉组为例

Characteristics and Origin of Tuffaceous Tight Oil: Based on a reference of tight oil in Permian Pingdiqian Formation in Huoshaoshan oil field, Jung-gar Basin

沉积学报. 2018, 36(4): 768–776 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2018.056>

#### 柴达木盆地北缘平台地区路乐河组沉积环境与成岩流体特征

Sedimentary Diagenetic Environment of the Lulehe Formation in the Pingtai Region, Northern Qaidam Basin

沉积学报. 2019, 37(6): 1258–1268 <https://doi.org/10.14027/j.issn.1000-0550.2019.008>

#### 银根—额济纳旗盆地苏红图坳陷H井锆石LA-ICP-MSU-Pb定年及其地质意义

U-Pb Age of Zircon and Its Geological Significance in Suhongtu Depression, Yingen-Ejinaqi Basin

沉积学报. 2016, 34(5): 853–867 <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.2016.05.005>

文章编号:1000-0550(2022)02-0360-20

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2021.011

# 沉积岩定年及应用:问题与展望

韩志宇<sup>1,2</sup>,王非<sup>1,2,3</sup>,师文贝<sup>1,3</sup>

1.中国科学院地质与地球物理研究所,岩石圈演化国家重点实验室,北京 100029

2.中国科学院大学行星与地球科学学院,北京 100049

3.中国科学院地球科学研究院,北京 100029

**摘要** 确定沉积时代及重建成岩过程仍然是目前年代学领域亟需攻关的科学问题。综述了适用于沉积岩定年的传统长周期同位素方法,系统地回顾了沉积岩中广泛发育的自生矿物海绿石、伊利石、钾长石和方解石年代学研究中的关键问题以及它们在沉积地层定年、恢复盆地热流史、沉积矿床间接定年、确定油气注入时间、确定脆性断层活动时间、确定古地磁重磁化事件等应用方面的研究现状。针对目前存在的问题展望了今后需要攻关的方向,为我国沉积岩年代学的发展抛砖引玉。

**关键词** 沉积岩同位素年代学;海绿石;伊利石;钾长石;方解石

**第一作者简介** 韩志宇,男,1996年出生,硕士研究生,同位素年代学与地球化学,E-mail: Hanzhy@mail.iggcas.ac.cn

**通信作者** 王非,男,研究员,E-mail: wangfei@mail.iggcas.ac.cn

**中图分类号** P597.3 **文献标志码** A

## 0 引言

沉积地层不但记录了地球演化的关键信息,也是矿产资源的主要载体。对沉积岩的沉积时代、沉积时序及成岩过程的研究是我们揭示地球演化机制、矿产资源形成过程的主要手段。

沉积岩定年常用的手段有同位素年代学、生物地层学、磁性地层学、天文旋回地层学等。由于各自的局限性,这些方法存在着不同的问题,使得恢复沉积时代和重建成岩过程仍然是今天极具挑战性的问题。

古生物演化的穿时性决定了生物地层并不是一种精细的断代方法,多用于地层序列的估计;磁性地层学的主要手段—古地磁法,是一种相对的断代方法,它需要与生物地层学研究同位素绝对年龄标定相结合才能对地层时代进行制约;天文旋回地层学要求沉积地层连续、稳定、层序清晰,因此更适用于新生代以来的海相地层,并且由于地球不同时期、地区可能存在着气候环境变化的差异,造成区域性沉积环境的变动,使得该方法的应用也存在着巨大的不确定性。此外,地层剖面通常只能反映沉积历史的片段,因此天文旋回

地层学结果也需要同位素绝对年龄的标定。

当然,同位素年代学在恢复沉积时代和重建成岩过程时也存在一些难题。沉积岩定年主要聚焦于其中的自生矿物,然而自生矿物的识别与挑选却是十分困难的:1)沉积过程中自生矿物的生长往往是持续的,如何区分多世代自生矿物的叠加;2)碎屑物质的同位素年龄通常没有重置,如何解决碎屑物质对自生矿物产生的“污染”。此外,自生矿物能否保持放射性同位素体系的封闭也是在定年之前需要确定的关键问题。

针对上述难题,本文从沉积岩中自生矿物的年代学研究方法入手,重点介绍了沉积岩中广泛存在的自生矿物海绿石、伊利石、钾长石以及方解石年代学研究中遇到的困难与解决方法。随后文章回顾了这些自生矿物在确定地层时代、恢复盆地热流史、确定油气注入时间、确定断层活动时间、沉积矿床间接定年、确定古地磁重磁化事件等应用方面的研究进展,总结了目前存在的问题并提出了今后的发展方向。希望能够引起国内相关学者的兴趣,推动我国沉积岩年代学的发展。

收稿日期:2020-12-02;收修改稿日期:2020-12-31

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41930106);国家重点研发计划(2016YFC09)[Foundation: The State Key Program of National Natural Science Foundation of China, No. 41930106; National Key R&D Program of China, No. 2016YFC09]

## 1 测年方法介绍

低温沉积环境中,钾、铷元素由于极强的活动性而易于进入自生矿物中,使得K-Ar法、 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法和Rb-Sr法成为沉积岩定年的常用手段。而U-Pb法和Re-Os法在某些情况下也能成功应用于沉积岩定年。

K-Ar法是基于 $^{40}\text{K}$ 衰变成 $^{40}\text{Ar}$ 这一机理进行定年。钾作为地壳中丰度最高的元素之一,在沉积一成岩过程会参与形成多种自生含钾矿物,如伊利石、海绿石、钾长石等。作为沉积一成岩过程的直接载体,它们K-Ar年龄是恢复沉积时代和重建成岩过程的直接证据。不过受限于自生矿物分选困难,这一方法在沉积岩定年中面临很大的挑战。以钾长石为例,在成岩阶段,次生加大的钾长石会生长在碎屑钾长石的表面,导致二者难以分离,这种情况下如果使用K-Ar法定年,只能得出不同时代混合矿物的平均年龄。因此应用于沉积岩定年时,K-Ar法适用于无碎屑物质污染且无多世代自生矿物叠加的样品。

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法是K-Ar法的一种变体,其原理是将样品中一部分 $^{39}\text{K}$ 通过快中子辐照的方式转化为 $^{39}\text{Ar}$ ,利用质谱仪直接获得 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比值进行年龄计算。具有微区、微量分析能力的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法能够直接、准确地提供复杂沉积过程中的年龄信息。例如在海绿石研究中,利用传统K-Ar法只能得到一批海绿石颗粒的平均年龄,而使用激光单颗粒 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法就可以获取单个海绿石颗粒的年龄,避免了不同世代海绿石混杂的问题。但是 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法也具有其“副作用”,其中最为关键的一点是,在辐照过程中不同能量中子的冲击会使 $^{39}\text{Ar}$ 发生不同程度的位移,也就是所谓的“反冲”(recoil)。对于海绿石和伊利石这种细粒黏土矿物来说,反冲会使得 $^{39}\text{Ar}$ 脱离矿物而造成“致命”的影响。因此在应用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法对细粒矿物定年时需要采用特殊的密封技术以计算 $^{39}\text{Ar}$ 的反冲量。

Rb-Sr法是利用自然界中 $^{87}\text{Rb}$ 衰变成 $^{87}\text{Sr}$ 的过程定年。近年来,随着低本底Rb/Sr化学处理方法的进步和高灵敏度同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)的发展,已经能够实现微量样品的Rb-Sr同位素测试。对于伊利石来说,进行Rb-Sr法定年只需要3~4 mg样品<sup>[1]</sup>。除了较少的样品损耗之外,在地表环境下,由于铷与钾的化学性质相似,一般适用于K-Ar( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ )法定年的自生矿物同样适用于Rb-Sr法,因此经常利用Rb-Sr法与K-Ar( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ )法测年结果

对比来提高定年结果的可信度。由于地表环境下Rb-Sr体系较易受热流扰动影响<sup>[2]</sup>,在沉积岩中较少单独使用Rb-Sr法定年。

U-Pb法是沉积岩定年中另一种可用方法,目前利用U-Pb法对自生矿物定年主要针对沉积岩中方解石展开。传统的同位素稀释法对方解石进行U-Pb定年的难点在于:1)方解石中U相对于Pb的含量通常很低;2)对于目标矿物微区取样十分困难。随着技术的发展,激光电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)的出现成为了测定方解石U-Pb年龄的一种有效手段<sup>[3]</sup>,这种方法通过对目标矿物的原位测定摆脱了微区取样的困难,并且测试过程快,测试成本相对较低。但是其局限之处在于目前还没有建立起国际通用的标准矿物来对测试结果进行矫正。

Re-Os法是利用 $^{187}\text{Re}$ 衰变为 $^{187}\text{Os}$ 的过程进行定年。湖水或海水中的Re和Os在还原条件下会被有机质吸附富集而一同沉积下来,使得Re-Os体系可以直接测定富有机质沉积岩的沉积年龄<sup>[4]</sup>。利用Re-Os体系对沉积岩定年的困难之处在于碎屑中Re和Os会影响等时线年龄的准确度与精度,在一定程度上限制了这种方法的推广。因此不同人员提出了不同的溶样方法来限制碎屑物质中Re和Os对定年结果的影响,如尹露等<sup>[5]</sup>的研究表明利用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ 溶液进行溶样不仅能保证样品和稀释剂的Re、Os同位素达到同位素交换平衡并且能尽可能避免碎屑物质中Re与Os的溶出。关于Re-Os体系对沉积岩定年的相关内容覃曼等<sup>[6]</sup>已经进行过详细讨论,在此不再赘述相关内容。

## 2 适用矿物介绍

### 2.1 海绿石

海绿石是一种富铁和钾的二八面体层状硅酸盐矿物,通常以绿色、60~1 000  $\mu\text{m}$ 的球状形态出露于海相沉积物、砂岩、页岩、泥岩和碳酸盐岩中<sup>[7-17]</sup>。海绿石一般会在50~500 m水深的海底表面完成结晶和演化,在之后的埋藏和成岩过程中不再发生明显的化学成分改变<sup>[7,16]</sup>,因此海绿石具有很好的地层定年潜力。

#### 2.1.1 海绿石能否作为可靠的地层定年矿物?

作为一类分布广泛、易于辨认的自生矿物,海绿石似乎是进行海相地层定年的绝佳选择。然而,在实际应用中,无论是K-Ar( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ )法还是Rb-Sr法,

却经常出现海绿石同位素年龄老于或年轻于地层参考年龄的情况<sup>[18-19]</sup>。作为一种地层定年常用对象,海绿石定年结果的可靠性也因此备受质疑。

事实上,并不是所有的海绿石都能准确地记录沉积年龄,在使用海绿石进行地层定年之前需要解决几个关键的问题。

一是碎屑物质污染的问题。海绿石需要依附一定的“基板”(substrates)生长。Banerjee *et al.*<sup>[14]</sup>统计了海绿石中基板物质的比例,这些基板可以是球状生物粪粒(42.2%)、生物碎屑(34.1%)、非生物成因的碎屑云母、黏土(11.7%)、石英、燧石(7.2%)以及长石(4.9%)。海绿石的形成过程会伴随着基板物质逐渐溶解,但如果海绿石演化不完全,残留的基板物质就会使得这类海绿石给出过老的年龄。Clauer *et al.*<sup>[19]</sup>研究表明,对于 $K_2O$ 低于4.5%的海绿石,其Sr和Ar继承了基板物质的同位素组成,其K-Ar( $^{40}Ar/^{39}Ar$ )和Rb-Sr年龄自然也就难以代表地层形成时代。Odin<sup>[20]</sup>发现 $K_2O$ 含量>6%的海绿石其基板物质已经很难用X光衍射方法(XRD)检测出来,因此选择海绿石进行地层定年的第一个标准就是高钾含量。

二是海绿石能否有效保留放射性成因子体同位素。海绿石年龄“失真”的多数情况是海绿石同位素年龄低于地层参考年龄,对其最简单的解释就是海绿石难以有效保留放射性成因子体同位素,进而产生了过小的同位素年龄<sup>[21]</sup>。事实上,过于年轻的海绿石年龄在多数情况下不是丢失子体同位素导致,埋藏过程中的海绿石化<sup>[17]</sup>或者是没有扣除可交换的钾或铷离子<sup>[22-23]</sup>也会导致年龄偏小。Ar是一种稀有气体元素,不易与其他物质发生反应的特点使其扩散基本只受温度的影响。因此,一种简单判断海绿石能否有效保留放射性成因 $^{40}Ar$ 的方法就是在实验室中加热海绿石,测试不同温度下释放气体中Ar的含量。Odin<sup>[20]</sup>研究表明,只有当温度高于200℃时,海绿石才开始发生明显的Ar的丢失。因此如果海绿石形成后没有受到明显的温度升高导致的重结晶作用,发生Ar丢失的可能性较小。与Ar相比,Sr的化学性质更活泼,Sr同位素受后期流体交换作用等化学环境改变的影响也更大,这在一定程度上限制了Rb-Sr法在海绿石定年中的应用<sup>[2]</sup>。

三是同一地层中不同的海绿石演化程度可能不同,而只有高度演化的海绿石才能记录真实的地层年龄。通过观察海绿石的颜色和粒度能够初步判断

海绿石的演化程度。Odin<sup>[20]</sup>认为高度演化的海绿石主要为深绿色或黑色。相对的,演化程度较弱的海绿石主要呈浅绿色或黄色。同时,<100 μm的海绿石只经历了轻微的海绿石化过程,而>100 μm的海绿石颗粒演化较为完全。

最后一个问题是如果海绿石在形成后被再次搬运和沉积,这种情况自然会产生过老的年龄。如果海绿石经历了后期蚀变作用,则会对保留的年龄信息产生影响。判断海绿石是否经历过搬运或蚀变作用需要在电子显微镜下观察海绿石的晶体形状,具有平滑矿物边界的海绿石通常不是碎屑海绿石并且经历过后期蚀变作用的可能性较小<sup>[20]</sup>。

总的来说,选择海绿石进行地层定年的标准比较严格,只有高钾含量( $K_2O$ >6%)的深绿色、具有平滑边界、粒度>100 μm的海绿石才是理想的地层定年矿物。

#### 2.1.2 样品处理与实验分析

目前海绿石样品处理的常规做法是将沉积岩碎样后筛选出合适粒度的颗粒,随后利用磁选方法分离出高度演化的富钾海绿石,在光学显微镜下人工挑纯后利用去离子水在超声波水浴中清洗。之后,再采用离心的方法去除可能吸附的泥状物质,使用扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)观察海绿石晶体形状和化学成分,利用XRD方法确定是否仍存在其他杂质矿物<sup>[18,24]</sup>。

在进行K-Ar( $^{40}Ar/^{39}Ar$ )法测年之前,海绿石与其他矿物的关键区别是需要将海绿石浸泡在钙或钠离子溶液中。这种做法是因为海绿石中存在大量的可交换位置(exchange sites),可交换位置中 $^{40}K$ 产生的放射性成因 $^{40}Ar$ 难以保留,因此如果不扣除可交换位置中的钾将会产生过于年轻的年龄<sup>[22-23]</sup>。然而在一些海绿石K-Ar年代学研究中并没有详细介绍这一过程<sup>[18]</sup>,这可能是一部分海绿石年龄比地层时代年轻的原因。

事实上,即使经过了严格的筛选,有些情况下相同地层中海绿石的同位素年龄也会出现>5 Ma的年龄跨度<sup>[17]</sup>。这时,具有微区、微量分析能力的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 法就成为了分辨不同世代海绿石的最佳方法,但是海绿石的 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 研究需要首先解决 $^{39}Ar$ 反冲的问题<sup>[17,25-26]</sup>。在海绿石中反冲会导致15%~80% $^{39}Ar$ 的丢失<sup>[25-26]</sup>,使得 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 法给出过老的年龄。

作为第一个成功测量海绿石 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄的研

究, Smith *et al.*<sup>[26]</sup>对海绿石颗粒采用了不同的预处理方法,一部分采用常规 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测试预处理方法,另一部分使用石英安瓿(ampoules)对海绿石单颗粒进行了真空密封,以便获取在辐照过程中 $^{39}\text{Ar}$ 的反冲丢失量,并在最终计算 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄时将反冲的 $^{39}\text{Ar}$ 重新计入气体总释放量中。作者的研究结果显示(表1),利用真空密封技术后的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法能够得到与K-Ar法几乎一致的年龄。而使用传统的、使用铝箔包样后辐照的方法则会使得测年结果不同程度地偏老。因此在海绿石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 研究中,真空密封是必须的样品处理方法。

## 2.2 伊利石

伊利石是一种在XRD分析中[001]特征衍射峰具有10 Å峰值的、不含可膨胀层(non-expandable)的二八面体、富铝含钾云母类层状硅酸盐矿物,粒度常小于5 μm,广泛出露于砂岩、页岩、碳酸盐岩以及斑脱土(bentonite)中<sup>[27]</sup>。伊利石包含 $1\text{M}_0/1\text{M}$ 和 $2\text{M}_1$ 两种主要多型。 $2\text{M}_1$ 是最稳定的伊利石多型,形成温度高于280 °C<sup>[28]</sup>,在沉积岩中代表碎屑成因伊利石。 $1\text{M}$ 和 $1\text{M}_0$ 是同一多型的不同端元<sup>[29]</sup>, $1\text{M}/1\text{M}_0$ 主要形成于低温成岩体系中。

成岩过程中自生伊利石有两种形成方式,一种是从贫钾的蒙脱石逐渐转化为伊利石/蒙脱石混层矿物(I/S)最终演化为接近纯的富钾伊利石,另一种则是直接从溶液中沉淀形成纯的伊利石。伊利石化过程

主要受温度、压力以及流体化学成分的控制<sup>[30]</sup>,温度、压力、水/岩比以及流体中钾含量的升高都会促进伊利石的形成<sup>[31]</sup>。正是由于伊利石的形成是多因素控制过程,这使得伊利石具有非常广泛的年代学应用。

### 2.2.1 研究难点与解决方法

在伊利石年代学研究中存在两个比较难以解决的问题,分别是碎屑物质的污染和多期次自生矿物的叠加。

由于伊利石粒度过细,难以实现镜下的挑选工作,只能通过悬浮、离心的方式获得含伊利石粒度分离物(size fractions)。但多数沉积岩的粒度分离物中不止包含自生伊利石,还包括由大陆风化剥蚀带来的各种碎屑物质<sup>[32-35]</sup>。当云母、钾长石和碎屑伊利石这些含钾和铷的碎屑物质没有成功去除时,会导致这些粒度分离物的K-Ar和Rb-Sr法测年只能得到不具有地质意义的混合年龄。同时由于伊利石粒度过细,目前激光的空间分辨率以及质谱仪的灵敏度要求都使得无法利用原位分析技术避免碎屑物质的干扰<sup>[36]</sup>。

除了难以分离自生矿物之外,在埋藏成岩、热流事件等过程中都会形成自生伊利石。一次早期热流事件中形成的伊利石可能在后期埋藏过程中或另一次热流事件中持续生长,针对这类样品测年得出的结果只是不同期次地质事件的混合年龄,而难以代表某一特定的地质过程。

表1 单颗粒海绿石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 数据表(据文献[26]修改)

Table 1 Summary of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  data for single glauconies (modified from reference [26])

样品	辐照条件	K-Ar年龄/Ma	$^{39}\text{Ar}$ 丢失/%	校正 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄/Ma
132a	Air	40.8±1.2	48.1	60.4±1.9
	In vacuo		20.7	41.6±1.2
234a	Air	44.2±0.7	36.9	60.5±0.9
	In vacuo		17.3	40.9±1.3
49L	In vacuo	44.4±1.2	28.7	37.6±0.2
111a	Air	52.6±1.2	60.5	84.4±4.6
	In vacuo		15.5	58.1±3.1
553a	Air	89.8±3.6	26.9	113.9±0.9
	In vacuo		18.1	83.7±1.1
GL-O1	Air	95.0±1.1	54.9	147.2±4.8
			64.0	155.8±5.7
GL-Od	Air	95.0±1.1	39.7	132.7±4.3
			37.8	130.9±4.1
			41.5	134.5±4.3
	In vacuo		16.0	92.1±1.0
482a	In vacuo	131±4	11.1	138.9±0.7
582a	In vacuo	473±17	12.6	442.5±1.6

在这种情况下,一种新的技术方法和一个新的理论的出现推动了伊利石年代学的继续发展。

由于自生伊利石的平均粒度比碎屑物质更细,随着分离物的粒度变细,自生伊利石在粒度分离物中所占比例会变大,而碎屑物质污染的可能性会变小。因此在理论上最细的粒度分离物能够在最大程度上避免碎屑物质对自生伊利石同位素特征的影响。而纳米级伊利石颗粒(nanoparticles)就是现代实验技术能够分离的最细的黏土类型晶体<sup>[37]</sup>。因此,尽可能分离出细粒的粒度分离物直至纳米级粒度分离物是目前解决碎屑物质污染的最佳方法。

Eberl *et al.*<sup>[38-39]</sup>提出的晶体生长理论为分辨不同世代自生伊利石提供了新的思路。作者认为晶体的生长速率与晶体大小成正相关关系,更粗的颗粒生长速度更快,生长持续时间更久,相反那些粒度更小的晶体可能在更早的时候就停止生长。利用晶体生长理论,我们就可以通过研究粒度—年龄之间的相互关系分辨不同世代的自生伊利石。

Clauer *et al.*<sup>[33,40]</sup>通过研究伊利石粒度和年龄之间的关系提出了不同伊利石化过程的粒度—年龄特征。作者从世界不同地区选择了4个斑脱土样品(SA11c、SA11a、CIC1/20、TRH1/37)、一个页岩样品(CIC1/16br)以及一个热液成因的黏土样品(Zempleni),从中分离出了不同粒度的含伊利石分离物进行XRD分析与K-Ar测年<sup>[33]</sup>。结合地层参考年龄,作者发现在斑脱土中, $<0.1\ \mu\text{m}$ 粒度分离物的年龄都明显小于地层年龄(表2),并且XRD分析表明这些粒度分离物基本不存在含钾碎屑物质的干扰,因此能够为盆地演化提供有效的年龄信息。斑脱土和热液成因黏土中伊利石K-Ar年龄随粒度的变化存在三种不同的趋势:1)在CIC1/20样品中,粒度最细的伊利石颗粒具有最老的K-Ar年龄,而粗粒的年龄则更年轻,这种特征代表了一次长持续时间的伊利石化过程:细粒伊利石停止生长的时间更早,粗粒的伊利石生长持续时间更久;2)在THR1/37样品中,粒度最细的伊利石具有比粗粒更年轻的年龄,这种特征代表了多阶段幕式生长过程:在多次伊利石化事件中,最细的伊利石是在最后一次伊利石化事件中成核生长的,而粗粒伊利石则在更早时就已经开始生长;3)在Zempleni样品中,不同粒度的伊利石具有类似的年龄,这代表了不同粒度伊利石是在一次持续时间较短的事件(如热液活动)中同时形成的。在随后的研究中,

Clauer<sup>[40]</sup>对这三种典型的情况进行了理论模拟(图1)。

在Clauer *et al.*<sup>[33]</sup>的研究中另一个值得关注的现象是:在页岩样品(CIC1/16br)中,即使是最细的粒度分离物其K-Ar年龄( $39.0\pm 1.9\ \text{Ma}$ )也比地层参考年龄( $\sim 13\ \text{Ma}$ )老得多。这表明在页岩中即使是纳米级粒度分离物,也不能排除碎屑物质的干扰。事实上,这个问题在今天也依旧难以解决。

当目前的实验技术难以从页岩中分选出自生伊利石颗粒时,数学模拟就成为了探索页岩中自生伊利石年龄的一种替代方法<sup>[30,41]</sup>。Pevear<sup>[32]</sup>从美国Arkansas州Aptian-Aptian与Turonian页岩中分离出不同粒度的含伊利石分离物( $2\sim 0.2\ \mu\text{m}$ ;  $0.2\sim 0.02\ \mu\text{m}$ ;  $<0.02\ \mu\text{m}$ ),通过XRD分析结合NEWMOD计算方法测定了不同粒度分离物中碎屑物质的含量,并对这些含碎屑的粒度分离物进行了K-Ar测年。在分析测年结果时,作者将碎屑物质( $2M_1$ 型伊利石)百分含量做横坐标,K-Ar年龄做纵坐标,通过线性回归方法将两个页岩中年龄—碎屑含量数据点还原成两条直线(图2a)。作者认为直线的截距代表自生伊利石形成的平均年龄,这个平均年龄可以是短期热流事件和/或长期埋藏过程。外推的直线上交点则代表了碎屑物质的平均年龄。作者将这种方法命名为IAA(Illite Age Analysis)。利用这种方法作者推测自生伊利石形成的平均年龄为30 Ma,而两个页岩中碎屑物质的年龄分别为354 Ma与126 Ma。Środoń<sup>[44]</sup>则认为由于K-Ar年龄与 $^{40}\text{Ar}/\text{K}$ 的含量相关,碎屑与自生伊利石的钾含量可能不同,因此这种由自生伊利石和碎屑两个端元组成的混合模型应该具有更大的曲率。当碎屑物质钾含量高时,曲线上凸;当自生伊利石钾含量高时,曲线下凹;只有当二者钾含量完全同时才是直线(图2b)。事实上,二端元混合模型存在着一些缺陷,其中比较关键的两个是:1)伊利石化是一个伴随着碎屑物质溶解与自生伊利石形成的过程,碎屑物质会向自生伊利石提供钾,二者并不是机械的混合,而上交点也难以代表原始碎屑物质的K-Ar年龄;2)IAA分析将直线截距解释为自生伊利石的平均年龄,对于不同的伊利石化过程而言,这个平均年龄的地质意义并不清晰。尽管二端元混合模型存在其缺陷,但也为难以分离碎屑物质的伊利石样品提供了一种研究思路。

表2 斑脱土、页岩、热液黏土中粒度分离物数据表(据文献[33]修改)

Table 2 Analytical data from studied size fractions (modified from reference [33])

分离物粒度/ $\mu\text{m}$	可膨胀层含量/%	$\text{K}_2\text{O}/\%$	$\text{Ar}^*/\%$	K-Ar年龄/Ma	石英	斜长石	高岭土	绿泥石
TRH1/37( $\approx 16$ Ma)								
<Y	28	6.63	48.65	8.1 $\pm$ 0.3	—	—	—	—
Y-X	22	7.14	41.5	7.9 $\pm$ 0.4	—	—	tr	tr
X-0.1	14	7.76	39.8	10.2 $\pm$ 0.5	—	—	tr	—
0.3-0.5	14	7.36	49.3	11.3 $\pm$ 5	tr	—	×	×
0.5-2	15	5.55	45.0	9.9 $\pm$ 0.4	×	×	×	×
2-10		1.68	44.4	26.4 $\pm$ 1.3	×	×	×	×
10-50		0.53			—	—	tr	—
50-800 (1)		1	30.9	23.6 $\pm$ 1.6	×	×	tr	—
(2)			30.1	21.2 $\pm$ 1.4	×	×	tr	—
CIC1/20( $\approx 13.5$ Ma)								
<Y (1)	66	2.32	6.1	7.4 $\pm$ 2.4	—	—	tr	—
(2)				7.1 $\pm$ 2.0	—	—	tr	—
Y-X	49	4.18	6.0	3.8 $\pm$ 2.0	—	—	tr	—
X-0.1	54	3.88	7.01	3.7 $\pm$ 1.1	—	—	tr	—
0.1-0.3	49	4.07	8.19	5.1 $\pm$ 1.2	—	—	×	tr
0.5-2 (1)	58	2.37	8.78	7.8 $\pm$ 1.8	×	×	×	×
(2)			6.0	8.3 $\pm$ 2.8	×	×	×	×
2-10		0.74	8.7	3.7 $\pm$ 0.9	×	×	×	×
10-50		0.29	12.6	8.4 $\pm$ 2.0	×	×	×	—
50-800 (1)		0.57	8.2	15.3 $\pm$ 3.7	×	×	×	—
(2)			4.6	9.4 $\pm$ 4.1	×	×	×	—
Zempleni(?)								
<Y	18	7.71	52.73	13.5 $\pm$ 0.5				
Y-X	16	8.41						
X-0.1	12	8.27	65.40	15.6 $\pm$ 0.5				
0.1-0.2	14	8.97	66.51	13.6 $\pm$ 0.4				
0.2-0.3	11	9.62	61.67	14.3 $\pm$ 0.5				
>1		8.44	20.46	14.0 $\pm$ 1.4				
CIC1/16br( $\approx 13$ Ma)								
0.01-0.02	30	4.68	41.44	39.0 $\pm$ 1.9				
0.02-0.05	30	5.25	62.80	68.2 $\pm$ 2.2				
0.05-0.1	35	3.53	62.11	68.9 $\pm$ 2.3				
0.1-0.3	35	4.66	76.72	108.8 $\pm$ 3.0				
0.3-2	35	2.73	12.43	52.3 $\pm$ 8.4				

注:  $\text{Ar}^*$ 为放射性成因 Ar; (1)和(2)代表重复测量;表中其他矿物来自XRD分析结果, ×代表存在; —代表缺失; tr代表含量很低;表中线上部分为单个颗粒,线下部分代表颗粒集合体;样品名后括号中为参考地层年龄。

### 2.2.2 样品处理与实验分析

伊利石的样品处理方法比较繁琐,含伊利石沉积岩需要采用特殊的超声波震荡或冻融法(freezing-thawing technique)碎样<sup>[42]</sup>,而不推荐使用研磨方法。因为研磨法可能会将碎屑颗粒破碎为更细的粒度而带来额外的污染。碎样后利用醋酸钠、亚硫酸氢钠和过氧化氢溶液处理样品,去除可溶矿物和有机质。随后利用利托克斯定律,通过在去离子水中悬浮方法分离出 $<2 \mu\text{m}$ 的粒度分离物,通过离心的方法选

出 $<0.2 \mu\text{m}$ 的粒度分离物,将 $<0.2 \mu\text{m}$ 的分离物稀释到1 g/40 L后通过在NaCl(1 M)中絮凝和重复高速离心的方式分选出 $<0.02 \mu\text{m}$ 、 $0.02\sim 0.05 \mu\text{m}$ 和 $0.05\sim 0.1 \mu\text{m}$ 的粒度分离物,根据不同研究需要可以调整分离的粒度。同时,利用TEM或SEM判断矿物分选程度与观察自生伊利石形态,以及利用XRD方法确定粒度分离物中矿物种类和含量<sup>[43]</sup>。

与海绿石相同,伊利石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 研究需要面对 $^{39}\text{Ar}$ 反冲的问题。但是研究人员发现不同的伊利

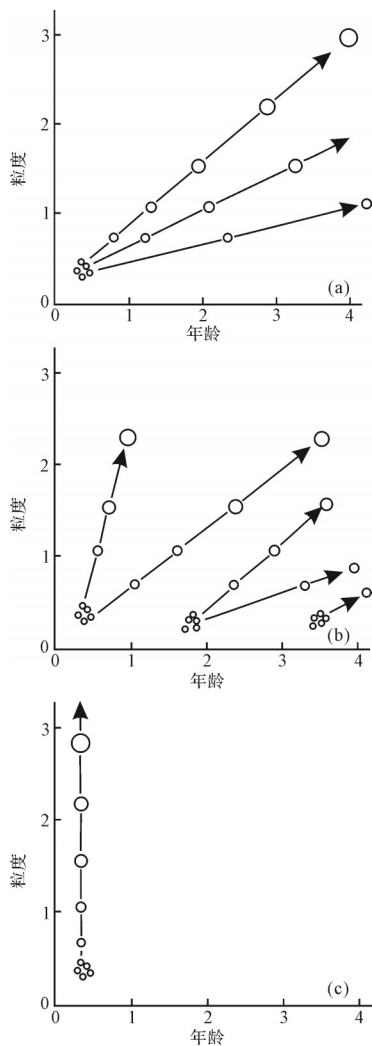


图1 三种伊利石化过程粒度-年龄特征 (据文献[40]修改)

(a)埋藏过程中逐渐生长;(b)多次幕式成核生长;(c)一次热流事件中生长  
 Fig.1 Theoretical sketch of particle-size growth relative to time in fundamental particles (modified from reference [40])  
 (a) one diagenetic nucleation; (b) several episodic diagenetic nucleations; (c) one hydrothermal nucleation

石中<sup>39</sup>Ar反冲情况并不相同,有些在辐照中<sup>39</sup>Ar的丢失可能高达60%<sup>[44]</sup>,有些却几乎不存在反冲丢失<sup>[45]</sup>。

为了系统评估伊利石<sup>39</sup>Ar反冲的问题,Dong *et al.*<sup>[46]</sup>从不同地区斑脱土、页岩、泥岩中分离出含伊利石粒度分离物,进行XRD分析后分别使用常规<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar预处理方法和真空密封处理方法辐照后进行<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar同位素测试,得出了非真空密封的全气体年龄、将<sup>39</sup>Ar反冲丢失重新计入总气体释放量的校正年龄和根据密封样品中剩余<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar给出的保留年龄(retention age)(表3)<sup>[46]</sup>。作者发现,非真空密封的全气体年龄比校正年龄更老,这说明辐照过程中存在<sup>39</sup>Ar的反冲丢失。并且<sup>39</sup>Ar反冲丢失量与伊利

石结晶指数呈正相关关系(图3),作者认为伊利石结晶指数代表了晶体中容易发生Ar丢失的位置的比例,可以将晶体中Ar的存在位置划分为保存位置(retentive sites)和丢失位置(nonretentive sites)。在丢失位置中<sup>40</sup>K衰变产生的放射性成因<sup>40</sup>Ar难以保留,因此校正年龄由于无法统计丢失位置的<sup>40</sup>Ar而使得测年结果偏年轻(在BRM1311其比地层年龄年轻100 Ma)。这印证了Thompson和Hower提出的黏土矿物年龄校正模型<sup>[24]</sup>:在进行K-Ar(<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar)法对伊利石型黏土矿物测年时,需要从总钾含量中扣除丢失位置的钾后才能得出具有地质意义的年龄。

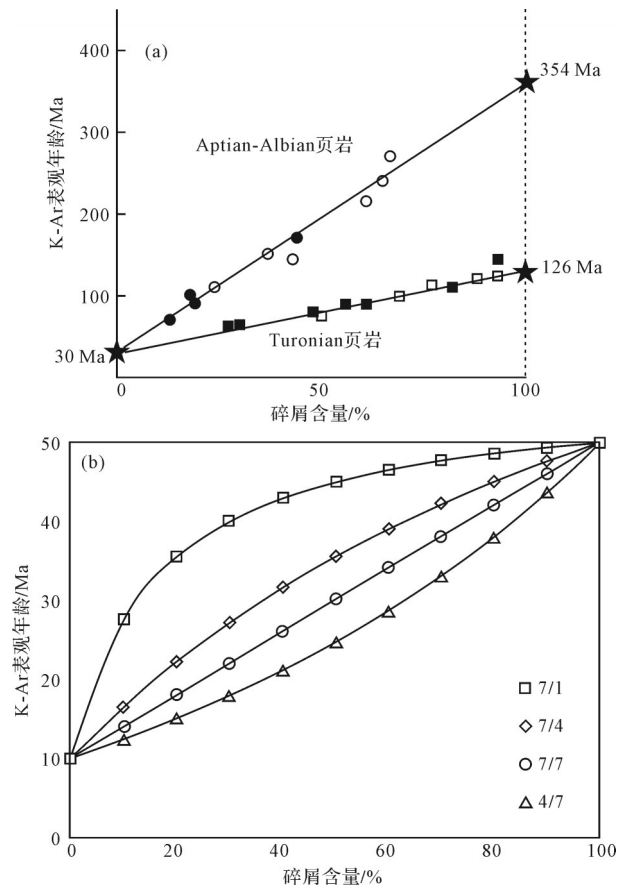


图2 IAA分析图与校正后IAA分析图

(a)Aptian-Albian与Turonian页岩K-Ar年龄与碎屑物质含量关系(据文献[32]修改)。图中黑色方块、白色方块、黑色圆圈、白色圆圈代表不同粒度分离物,星号为外推的两个碎屑物质年龄与一个自生伊利石形成年龄;(b)不同钾含量碎屑与自生伊利石K-Ar混合年龄与碎屑物含量关系(据文献[41]修改),图中方块、菱形、圆圈和三角代表碎屑物质与自生伊利石钾含量的不同比例,如方块代表7/1

Fig.2 IAA analysis diagram and corrected IAA analysis diagram  
 (a) K-Ar dating of samples of diagenetic shales from two series comprising mixture of detrital illite and newly formed illite (black squares, white squares, black circles and white circles = different size fractions; stars = extrapolated ages (modified from reference [32]); (b) Theoretical K-Ar mixed-age plot for a Miocene-Eocene mixture. Different curves represent various K contents of the illite clays, marked in the figure as (e.g. 7/1) (modified from reference [41])



表3 伊利石  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄,误差为 $\pm 2\sigma$ (据文献[46]修改)

Table 3  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages in bentonites and shales. All uncertainties are  $\pm 2\sigma$  (modified from reference [46])

样品/粒度	伊利石结晶指数/ $\Delta 2\theta$	沉积年龄/Ma	非密封处理全气体年龄/Ma	密封处理校正年龄/Ma	保留年龄/Ma	$^{39}\text{Ar}$ 丢失量/%
斑脱土(威尔士)						
RJM536	0.17	517~530	407.2 $\pm$ 1.6	397.9 $\pm$ 1.5	404.9 $\pm$ 0.6	0.99
			412.2 $\pm$ 1.7	400.8 $\pm$ 1.8	401.1 $\pm$ 0.8	0.82
BRM1311	0.84	443~462	535.5 $\pm$ 1.8	350.2 $\pm$ 1.4	465.6 $\pm$ 1.2	27.24
			536.5 $\pm$ 1.9	347.9 $\pm$ 1.6	489.7 $\pm$ 1.1	31.73
页岩(威尔士)						
1~5 $\mu\text{m}$	0.45	449~461	481.9 $\pm$ 2.4	418.8 $\pm$ 2.2	463.6 $\pm$ 1.3	10.65
0.2~1 $\mu\text{m}$	0.52	449~461	477.2 $\pm$ 1.8	371.9 $\pm$ 1.9	453.0 $\pm$ 1.3	19.60
<0.2 $\mu\text{m}$	0.78	449~461	464.6 $\pm$ 2.0	392.9 $\pm$ 2.4	448.6 $\pm$ 1.1	13.73
			454.2 $\pm$ 3.6	323.5 $\pm$ 1.6	428.0 $\pm$ 1.4	25.97
			458.2 $\pm$ 2.8	326.0 $\pm$ 2.1	435.1 $\pm$ 1.3	27.97
泥岩(纽约)						
1~5 $\mu\text{m}$	0.4	390 $\pm$ 1		452.2 $\pm$ 3.7	498.0 $\pm$ 0.8	10.50
0.2~1 $\mu\text{m}$	0.42	390 $\pm$ 1		423.0 $\pm$ 2.5	477.1 $\pm$ 1.0	12.66
				425.5 $\pm$ 4.2	472.1 $\pm$ 2.6	10.93
<0.2 $\mu\text{m}$	0.6	390 $\pm$ 1		341.4 $\pm$ 1.8	423.1 $\pm$ 0.6	21.18

而保留年龄则是保存位置的  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  给出的年龄。在真空密封样品中,辐照过程中压力低,  $^{39}\text{Ar}$  的位移较短,主要会在晶体内扩散,直接反冲至晶体外的  $^{39}\text{Ar}$  较少。因此,当晶体中丢失位置和保存位置的钾含量相差不大时(如 Welsh shale 和 New York siltstone 样品),保留年龄能够代表自生伊利石的年龄。而当丢失位置主要为蒙脱石这种贫钾矿物时(如 BRM1311 样品),  $^{39}\text{Ar}$  的扩散就相当于降低了保存位置的钾含量,从而使得保留年龄会比真实年龄偏老。对于非真空密封处理的样品,辐照过程中压力较大,  $^{39}\text{Ar}$  的反冲距离更远,  $^{39}\text{Ar}$  会直接反冲至晶体外导致非密封处理样品的全气体年龄比保留年龄要老得多(在 BRM1311 中,年龄差达到了 70 Ma),因此难以得到具有地质意义的年龄。

Dong *et al.*<sup>[46]</sup> 的研究除了说明真空密封在伊利石  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  研究中是必须的预处理方法之外,同时也暴露了  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法在伊利石研究中存在的其他问题。在沉积岩中伊利石主要以 I/S 混层矿物的形式出现,但针对这类样品进行  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法定年,保留年龄会偏老,而校正年龄只能得出和 K-Ar 法一致的年龄,但  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  的实验周期更长,实验过程更复杂。并且目前对密封技术并没有统一标准:如 Dong *et al.*<sup>[46]</sup> 将黏土颗粒在水中离心后压实成片再放入密封容器中; Clauer *et al.*<sup>[44]</sup> 将干燥的颗粒放进铝箔中,压实后再密封放入石英管中。不同的密封技术可能会影

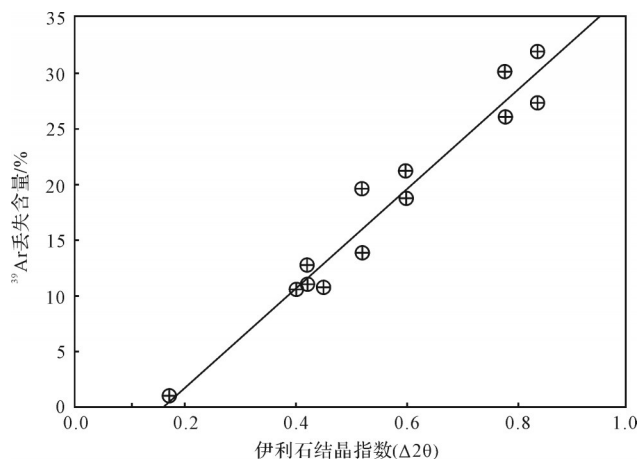


图3 伊利石结晶指数与  $^{39}\text{Ar}$  丢失关系,  $R^2=0.962$  (据文献[46]修改)

Fig.3  $^{39}\text{Ar}$  loss vs. illite crystallinity (modified from reference[46])

响  $^{39}\text{Ar}$  的反冲量,然而目前并不清楚哪一种是最有效最合适的方法。此外由于存在  $^{39}\text{Ar}$  的反冲而难以通过阶段加热的方式获得具有地质意义的年龄谱。综上所述这些问题使得  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法在伊利石年代学研究中的应用并不是十分广泛。

### 2.3 钾长石

另一种成岩阶段广泛存在的自生矿物是钾长石,常以数十至数百微米厚的次生加大钾长石(overgrowth)形式围绕碎屑矿物生长,有时也可形成细粒的自形晶体,广泛出露于砂岩、碳酸盐岩中<sup>[47-51]</sup>。

### 2.3.1 研究难点与解决方法

自生钾长石的第一个研究难点在于如何解释其所代表的地质过程。通常认为自生钾长石会在沉积后不久的早期成岩作用中形成,在地表水的作用下,碎屑钾长石和云母的溶解会给自生钾长石提供生长所需要的离子,这种成因的钾长石具有很好的潜力来示踪早期成岩过程<sup>[50-53]</sup>。然而,随着研究的深入,研究人员发现自生钾长石的形成并不局限于成岩作用早期:如 Fischer *et al.*<sup>[54]</sup>的研究表明,自生钾长石形成于成岩作用的中期,而 Hagen *et al.*<sup>[55]</sup>则认为自生钾长石生长于约 100 °C 的成岩作用的晚期,其形成可能与裂谷活动导致的流体事件相关。

在自生钾长石研究中另一个棘手的问题在于碎屑物质的污染。自生钾长石与碎屑钾长石化学成分不同,自生钾长石钾含量更高,只有非常少量的 Na 和 Ca 且不含 Ba 和 Sr<sup>[48]</sup>。尽管二者化学成分存在差异,但由于次生加大钾长石直接生长在碎屑钾长石表面,这使得二者难以分离。因此难以利用传统的 K-Ar 法和 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 法评估碎屑物质对年龄的影响。

确定自生钾长石形成阶段的简单方法就是通过岩相学观察判断自生矿物之间相互包裹关系,利用自生矿物形成的先后顺序来推测钾长石的大致形成阶段。自生钾长石的高钾含量的特点以及较大的粒度决定了其非常适合于激光微区原位 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 分析技术<sup>[49,55]</sup>。它不仅能够获得钾长石的年龄,而且结合包裹体研究也可以很好的划分生长长期次,在沉积岩流体事件定年中有着广泛的应用前景。

### 2.3.2 样品处理与实验分析

自生钾长石的预处理过程相对简单,将岩石切片后利用光学显微镜在镜下观察,随后利用电子显微镜确定次生加大钾长石的位置与包裹体情况,以便进行后期辐照和 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 测试<sup>[49,55]</sup>。

在对次生加大钾长石进行激光 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 测试时需要注意激光的选择。UV (ultraviolet laser) 激光的优势在于极高的空间分辨率以及极小的热效应<sup>[56]</sup>,但过小的激光半径带来的负面影响是难以准确测量 <sup>36</sup>Ar 含量,在 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 测试时需要利用 <sup>36</sup>Ar 的含量校正样品形成时大气中 <sup>40</sup>Ar,因此使用 UV 激光会难以评估大气 Ar 的影响<sup>[36]</sup>。而对于自生钾长石来说,其高钾含量使得大气 Ar 对样品年龄的影响很小,因此是进行 UV 激光 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 测试的合适对象<sup>[49,55]</sup>。而使用普通的 Nd-YAG 激光(波长为 1 064 nm)和 Ar 离

子激光则要求次生钾长石的宽度 > 50 μm,并且有可能造成目标区域之外的 Ar 释放<sup>[54,57]</sup>。

## 2.4 方解石

方解石胶结物广泛存在于陆源碎屑岩、碳酸盐岩、硅质岩中。形成方解石胶结物所需要的离子可以来自于高镁生物碎屑、碎屑长石的溶解,方解石也可以直接从水介质中沉淀<sup>[58-59]</sup>,其多样的形成环境对应了不同的成岩过程,通过对沉积岩中自生方解石进行 U-Pb 测年能够提供断层活动事件<sup>[60]</sup>、流体活动事件<sup>[61]</sup>、油气注入事件<sup>[62]</sup>等成岩阶段发生的地质过程的年龄信息。

### 2.4.1 研究难点与解决方法

与钾长石相同,方解石胶结物的形成是一个多成因过程,不同研究人员对方解石的形成阶段存在不同的认识:如 Volery *et al.*<sup>[63]</sup>认为方解石胶结物的形成与沉积过程是同时发生的,因此对其测年能够约束沉积地层的最小年龄;而 Godeau *et al.*<sup>[58]</sup>对 Urganian Limestone 中方解石胶结物的 U-Pb 测年结果显示方解石胶结物的形成时间(92.4±1.7 Ma)比沉积时代(125~120 Ma)年轻 30 m.y.,其形成过程可能与碳酸盐岩形成后的区域抬升过程相关。因此单独利用年代学信息难以判断方解石形成所代表的地质过程,需要结合区域地质资料、岩相学观察、微量元素与稳定同位素(O 和 C)测试结果综合确定方解石成因,随后再进行年龄解释。

在早期利用 U-Pb 同位素稀释法对方解石定年遇到了很大的阻碍:首先同位素稀释法要求方解石中 U/Pb 差异大,其次要求方解石为同一世代自生矿物,而难以解决多期次方解石年龄不同的问题。近年来,国外实验室针对低 U 样品开发的激光原位方解石 U-Pb 定年技术克服了同位素稀释法测年的缺点<sup>[3]</sup>,并且利用其原位分析能力能够有效测定多期次方解石的年龄。但是目前还没有建立起国际通用的标准矿物用于校正方解石 U-Pb 定年结果,Robert *et al.*<sup>[64]</sup>提倡采用美国德州一个断层中的方解石样品 WC-1 作为 LA-ICP-MS 方法的标准矿物,而 WC-1 能否作为可靠的、可长期使用的标准矿物还仍需在今后的实验研究中进一步检验。

### 2.4.2 样品处理与实验分析

在方解石定年之前需要将岩石切片后进行详细的岩相学观察从而判断方解石形成期次,确定方解石位置后将切片制靶、抛光、清洗后使用 LA-ICP-MS

进行U-Pb同位素原位分析,针对粒度较粗的方解石胶结物可以利用同位素稀释法与LA-ICP-MS测年结果对比,综合判断测年结果的可信度。面对复杂成因的方解石胶结物可以结合原位微量元素分析、O同位素与C同位素分析以及流体包裹体研究判断方解石成因<sup>[62]</sup>。

### 3 沉积岩定年应用

#### 3.1 恢复沉积时代和沉积时序

为了确定海绿石地层定年的能力,Smith *et al.*<sup>[17]</sup>从三个不同时代沉积地层(~20 Ma、~40 Ma、~95 Ma)中选出大部分具有平滑边界,个别不具有平滑边界的绿色、深绿色、黑色海绿石颗粒进行激光单颗粒<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar测年,并与其下覆地层中高温岩浆矿物的年龄进行对比。作者发现,在三个不同时代的地层中,海绿石年龄总体来说比下覆地层中高温矿物的年龄年轻(图4)。在个别可能有残余基板影响(不具有平滑的矿物边界)的海绿石中出现了较老的年龄。在三个不同时代地层中,最老的海绿石年龄(排除可能存在残余基板的样品)都很接近高温矿物的年轻一端,这说明最老的单颗粒海绿石<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年龄比较接近真实地层年龄。另一个关键问题是,即使是在同一地层,具有相同颜色和形态的不同海绿石颗粒,其年龄分布也会出现>5 Ma的时间跨度。作者认为,这种年龄的差异代表了海绿石颗粒具有不同的演化历史,部分颗粒在埋藏之前其K<sub>2</sub>O含量就已经达到了8.5%~9.0%,这部分完成演化的海绿石其K-Ar同位素体系会在之后的埋藏过程中保持封闭。而另一部分海绿石可能在埋藏过程中才完成演化,其K-Ar体系的封闭时间延后了,从而产生更年轻的年龄。如果作者的推测正确的话,那海绿石的成熟时间可能比通常认为的10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>年要更长<sup>[7,16]</sup>,并且海绿石的生长也不仅限于海底表面,而是可能延伸至埋藏过程中。同时,如果Smith *et al.*<sup>[17]</sup>研究中海绿石单颗粒年龄相差较大是普遍现象,那么就需要重新审视以往K-Ar法和Rb-Sr法的海绿石测年结果,而激光单颗粒<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar法则是目前进行海绿石地层定年的最佳方法。比较遗憾的是,由于存在<sup>39</sup>Ar反冲的影响,并不能得到具有地质意义的阶段加热年龄谱,只能得到校正年龄,相应的也就难以利用等时线方法判断是否存在过剩Ar的影响。

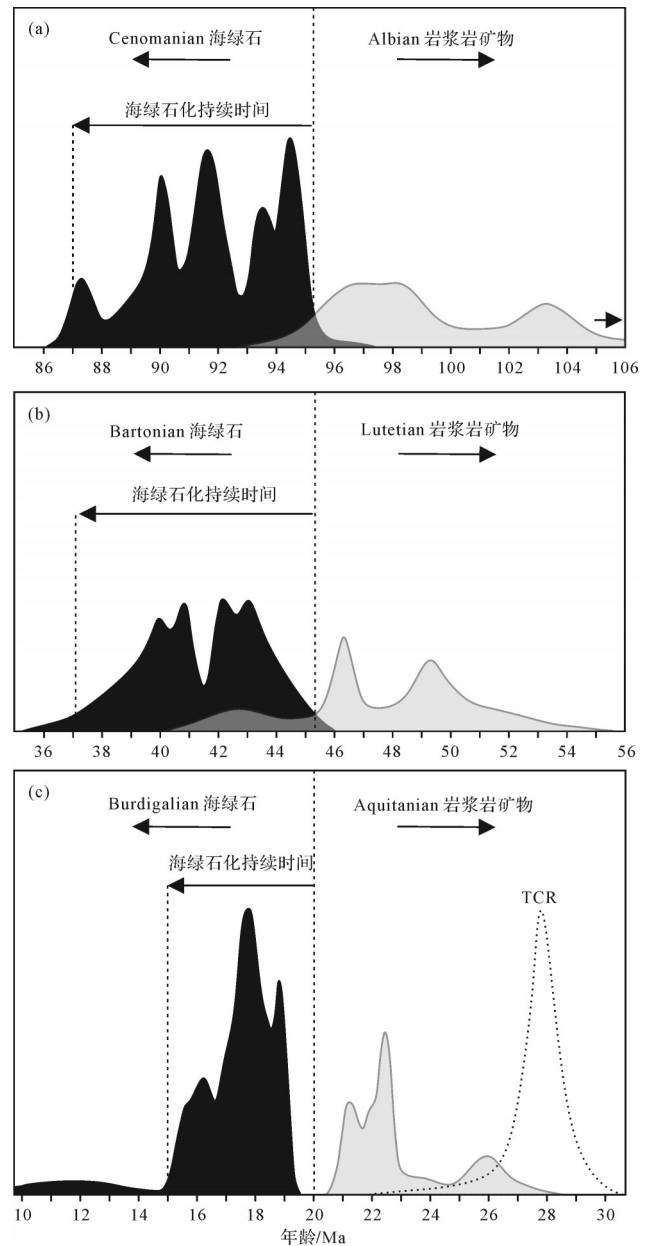


图4 单颗粒海绿石<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar年龄分布(黑色阴影)与下覆地层高温岩浆矿物年龄分布(灰色阴影)(据文献[17]修改)

(a)GL-O样品;(b)132a样品;(c)385a样品;TCR为透长石标样年龄分布;图中垂直虚线代表估计的海绿石与高温矿物的分界线,误差为1 $\sigma$

Fig.4 <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar ages of single glauconies (dark shading) vs. high-temperature minerals from underlying stage (light grey shading) (modified from reference [17])

(a) glaucony GL-O; (b) glaucony 132a; (c) glaucony 385a; TCR = sanidine; dashed vertical lines = visual estimates of stage boundaries (all uncertainties 1 $\sigma$ )

#### 3.2 重建成岩过程

##### 3.2.1 恢复盆地热流史

伊利石生长受温度和流体化学成分的控制,盆地内热流事件带来的热量与富钾物质会促进自生伊

伊利石结晶生长,因此伊利石定年应用的一个重要方面就是恢复沉积盆地热流史。

Blaise *et al.* [65]的研究是利用纳米级伊利石颗粒恢复盆地热流事件的典型实例。作者对 Paris Basin 砂岩中的伊利石进行了详细的研究,包括使用 XRD 分析矿物类型、利用 SEM 和透射电镜(TEM)观察矿物形态、结合 TEM-EDS 原位分析矿物成分、利用数值模拟恢复盆地热演化、对不同粒度含伊利石分离物进行 K-Ar 同位素测年以及对其中两个粒度分离物酸溶前的未处理样品和酸溶后的溶解物进行了 Rb-Sr 同位素测试。研究结果显示,在 1 825~1 999 m 深的样品中存在两种形态不同的伊利石,一种为薄片状,另一种为板条(纤维)状,并且二者的 Si、Fe、Mg、K 含量都存在差异,作者认为这两种不同形态和成分的伊利石代表了不同的结晶环境和形成时代。K-Ar 测年结果显示,粒度较粗(0.05~0.1  $\mu\text{m}$ )的分离物具有更老的年龄,反映了碎屑物质的干扰或者早期结晶的自生伊利石的影响。而较细分离物(<0.02  $\mu\text{m}$  和 0.02~0.05  $\mu\text{m}$ )在误差范围内年龄几乎一致,这符合 Clauer *et al.* [65]提出的热流成因伊利石粒度—年龄特征[33,40]。<0.1  $\mu\text{m}$  的纳米级分离物给出了两条 K-Ar 等时线(图 5),等时线年龄分别为  $179.4 \pm 4.5 \text{ Ma}$  和  $149.4 \pm 2.5 \text{ Ma}$ 。可能对应两次热流事件的 EST1 和 EST2 样品酸溶前后的 Rb-Sr 同位素测试给出了  $176 \pm 10 \text{ Ma}$  和  $148 \pm 8 \text{ Ma}$  的两点等时线年龄。这些在误差范围内相同的 K-Ar 和 Rb-Sr 年龄确定了盆地内存在~150 Ma 和~180 Ma 两期热流事件。盆地热演化模拟的结果显示,150 Ma 和 180 Ma 对应着盆地内快速沉降时期,这种大规模的沉降会引发不同来源、不同温度的热液流体在上覆沉积物中迁移,从而形成了两期自生伊利石。

### 3.2.2 沉积矿床间接定年

了解沉积矿床形成时间对确定矿产形成机制至关重要,同位素定年方法对重建沉积矿床的演化历史做出了重要贡献。然而即使随着现代分析测试技术的提高,部分沉积矿床直接定年还是比较困难,例如大多数硫化物或氧化物放射性母体同位素含量低,积累的子体同位素少,因此难以利用同位素方法定年。铀矿是少数几种富含放射性母体同位素(U)的矿物之一,但由于铀矿容易随着环境变化发生重结晶而改变其 U-Pb 同位素体系特征、U-Pb 体系的中间产物可能在地表环境下丢失等问题[66-67],使得在近几十年,人们开始探索铀矿的间接定年的方法。在这个过程中

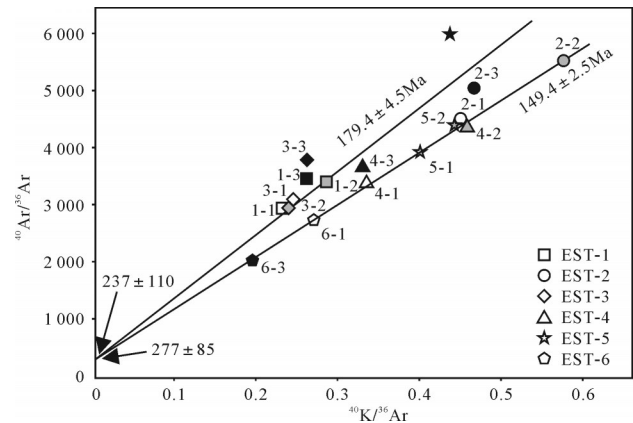


图5 Paris Basin 砂岩中不同粒度纳米级伊利石分离物 K-Ar 等时线(据文献[65]修改)

图中第一个数字代表样品号,第二个数字代表不同粒度,1为<0.02  $\mu\text{m}$ ;2为0.02~0.05  $\mu\text{m}$ ;3为0.05~0.1  $\mu\text{m}$

Fig.5 K-Ar isochron plot for the same nanometric illite-rich fractions (modified from reference [65])

Numbers on data points = sample number-size ("1" for <0.02  $\mu\text{m}$ ; "2" for 0.02~0.05  $\mu\text{m}$ ; "3" for 0.05~0.1  $\mu\text{m}$ )

黏土矿物,特别是与铀矿伴生的伊利石起到了关键作用,因为与铀矿相比,伊利石对外界环境变化相对不敏感,因此能够更好地记录原始成矿事件的年龄。

在澳大利亚北部 MacArthur Basin 中铀矿( $\text{UO}_2$ )的年龄跨度十分广,从  $1 737 \pm 20 \text{ Ma}$  到~600 Ma 都有报道[68-70],然而并不清楚这样的年龄跨度究竟代表了多期铀矿沉积事件还是铀矿年龄发生了不同程度的重置。为了确定铀矿的形成时代,Clauer *et al.* [71]从 MacArthur 盆地中含铀砂岩和不含铀砂岩中分离出 41 个<2  $\mu\text{m}$  的粒度分离物,并对其中三个样品进行了进一步粒度分选(<0.4  $\mu\text{m}$ 、1~2  $\mu\text{m}$ ),随后对这些粒度分离物进行了 K-Ar 测年。测年结果显示三个进一步粒度分选的样品在误差范围内给出了相同的年龄,这与热液成因伊利石粒度—年龄特征一致。古流体温度的研究表明盆地内古流体温度为 130  $^\circ\text{C}$ ~220  $^\circ\text{C}$ [67],这样的温度足以使埋藏成岩过程中形成的伊利石年龄重置,因此作者认为大部分测年结果都能够代表古流体事件的时间。在含铀砂岩和不含铀砂岩中伊利石 K-Ar 年龄出现了 1 656 Ma、1 600 Ma、1 554 Ma、1 457 Ma、1 425 Ma、1 371 Ma、1 355 Ma 和 1 318 Ma 的峰值。由于能够形成铀矿的流体必定含有支撑伊利石结晶的其他元素,或者说含铀流体事件导致的铀矿沉积必然伴随着伊利石的形成。相反,那些不含铀的流体可能使铀矿年龄重置或者形成自生伊利石,而不会使二者同时形成。通过将已报道的铀矿  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  年龄与伊利石 K-Ar 年龄对比(图 6),作者认为铀矿的

第一次沉积发生于 1 680 Ma, 铀矿主要形成时间为 1 680~1 520 Ma。其中 1 656 Ma、1 600 Ma 和 1 554 Ma 可能代表了三次主要的形成铀矿的流体事件。在不含铀矿中砂岩中出现的 1 457~1 318 Ma 的伊利石 K-Ar 年龄反映了部分使伊利石结晶但不含铀的流体事件。而 1 300~500 Ma 的铀矿 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 年龄则只反映了使铀矿同位素年龄重置而不产生伊利石也无铀矿沉积的流体事件。

### 3.2.3 确定油气注入时间

在油气研究中, 一个重要的问题就是确定油气的注入时间。确定油气注入时间有两种思路, 一种是利用自生伊利石限定油气注入的最早时间。自生伊利石的形成需要充足的钾供应, 在油气注入过程中, 地层水被烃类的取代会切断伊利石钾的供应, 因此自生伊利石通常是最后一种油气注入前形成的矿物<sup>[43]</sup>。而另一种思路则是利用最早的含油气包裹体的自生矿物(钾长石或方解石)定年, 来限制油气注入的最晚时间。

为了解塔里木盆地油气注入史, Zhang *et al.*<sup>[72]</sup>在塔里木盆地中央 Tazhong 地区的含沥青砂岩中分选出 <0.15 μm、0.15~0.3 μm、0.3~0.5 μm 和 <2 μm 的含伊利石粒度分离物进行 XRD 分析与 K-Ar 年龄测试。XRD 分析结果显示, 在 0.3~0.15 μm 和 <0.15 μm 的粒

度分离物中碎屑伊利石(2M<sub>1</sub>型)含量少于 1% 并且无碎屑钾长石。<0.15 μm 和 0.3~0.15 μm 的粒度分离物 K-Ar 测试结果显示, TZ37 样品年龄为 204~214.2 Ma, TZ67 样品年龄为 224.1~234.2 Ma, TZ12 样品年龄为 227.1~234.4 Ma。通过对比塔里木盆地东部 KQ1 井、LK1 井、YN2 井以及塔里木盆地西部 Q1 井的伊利石 K-Ar 年龄(图 7)。研究发现, 位于盆地西部 Q1 井 <0.15 μm 的伊利石 K-Ar 年龄为 383.45±2.8 Ma, 而位于盆地东部的 KQ1 井两个不同深度 0.3~0.15 μm 伊利石 K-Ar 年龄为 383.12±3.19 Ma 和 389.64±2.81 Ma。盆地边缘的伊利石年龄明显比盆地中心更老。这表明在盆地边缘和盆地中央地区存在不同的油气注入史。结合盆地热演化模拟, 作者认为在加里东—早海西时期(约 383 Ma)成油的源岩先将油气注入近缘的 Q1 和 KQ1 区域, 而在晚海西时期(约 235~204 Ma), 古高地抬升使得油气开始注入盆地中央的 Tazhong 区域。

另一个同样在塔里木盆地利用 Rb-Sr 法定年的伊利石研究能够很好地说明该方法在伊利石定年中的优势与问题。Li *et al.*<sup>[1]</sup>从塔里木盆地 5 个钻井中的含沥青砂岩中分离出 0.15~0.3 μm 的粒度分离物, 进行 XRD 分析后使用 AG104 梅特勒—托莱多分析天平在每个样品中称取 5 份 3~4 mg 次级样品用于 Rb-

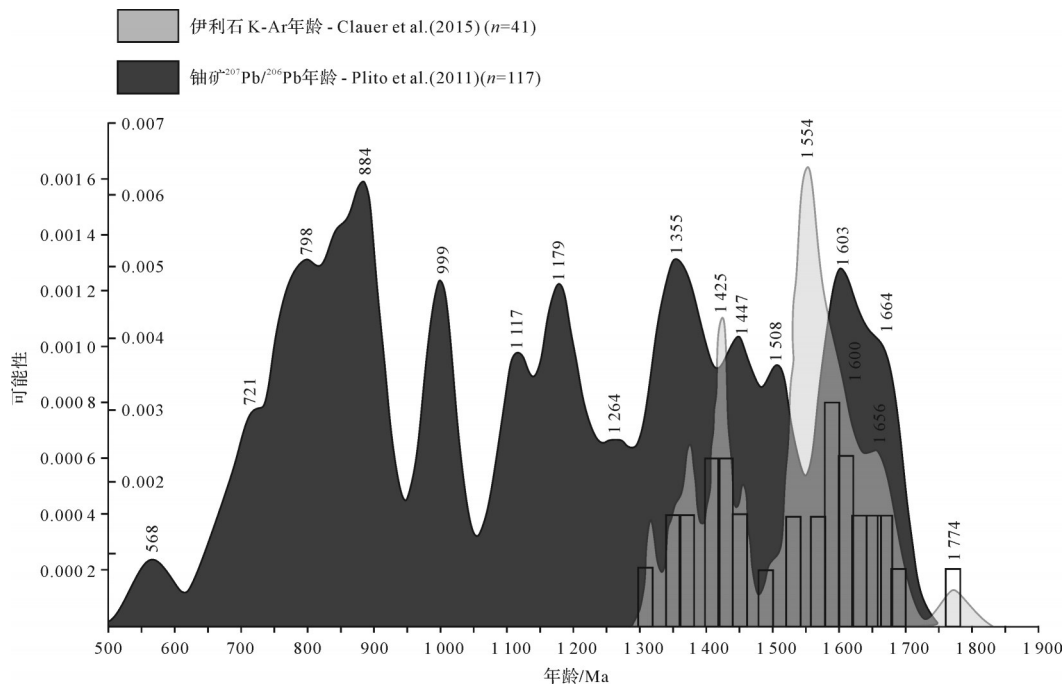


图 6 MacArthur 盆地中铀矿 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 年龄与盆地中伊利石 K-Ar 年龄分布(据文献[71]修改)

Fig.6 Comparison of the statistical distributions of K-Ar illite ages and <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ages obtained on UO<sub>2</sub> from unconformity-related U deposits and anomalies of the ARUF (modified from reference [71])

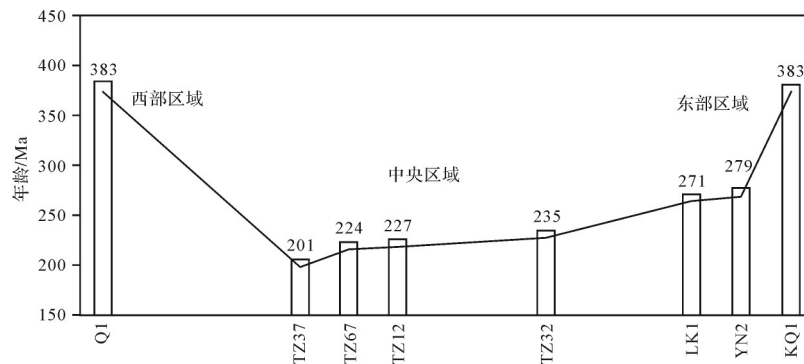


图7 塔里木盆地不同测井志留纪含沥青砂岩中自生伊利石 K-Ar 年龄 (据文献[72]修改)

Fig.7 Authigenic illite ages in Silurian bituminous sandstone reservoirs, Tarim Basin (modified from reference [72])

Sr 同位素测试。利用平行样品内部 Rb-Sr 含量的微小差异 (通常  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} < 1.5$ ) 做出了等时线图, 其中三个样品 (H6、KQ1、TZ67) 的 Rb-Sr 等时线年龄与 K-Ar 年龄基本一致 (图 8)。在 XRD 分析中 TZ67 基本由纯的 I/S 混层矿物组成, 而 H6 和 KQ1 样品中含有不同比例的碎屑伊利石和绿泥石。TZ67 ( $238 \pm 8$  Ma) 的等时线年龄误差比 H6 ( $141 \pm 61$  Ma) 和 KQ1 ( $332 \pm 32$  Ma) 小得多, 因此作者认为在 I/S 混层矿物内部更易形成均匀的 Sr 同位素。但另外两个样品 (Q1、YM35-1) 的 Rb-Sr 等时线年龄与 K-Ar 年龄相差较大, 作者认为这两个样品可能是受到了热液作用的扰动, 从而改变了其同位素特征。尽管 Rb-Sr 法能够做到较少的样品损耗, 但当没有其他同位素体系或参考年龄相比较时, 单独使用 Rb-Sr 法定年有可能给出与真实情况相差较大的年龄。

Mark *et al.* [49] 在 Faeroe-Shetland Basin 的研究是利用自生钾长石限定油气注入最晚时间的典型实例。该盆地内含油气砂岩中次生加大的钾长石以  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  的厚度围绕着碱性长石和斜长石生长。TEM 数据显示, 自生钾长石中存在直径为  $6 \sim 15 \mu\text{m}$  的椭球型油气包裹体和  $4 \sim 10 \mu\text{m}$  的球形含水的流体包裹体。18 个次生加大钾长石的  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  原位分析年龄为  $(128.8 \pm 14.3) \sim (101.6 \pm 17.8)$  Ma (图 9), 次生加大区域内并没有年龄的环带分布,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄数据为正态分布, 其平均值为  $113.2 \pm 3.5$  Ma ( $2\sigma$ )。与油气包裹体共存的流体包裹体形成温度为  $154.7 \text{ }^\circ\text{C} \sim 167.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 利用流体成分、流体温度和  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄做出的 T-X-t 图中, 次生加大钾长石集中在相同的区域, 结合区域构造史, 作者认为次生加大的钾长石是在油气注入后一次裂谷活动导致的含盐热流中形成, 因此  $113.2 \pm 3.5$  Ma 的钾长石年龄能够用来约束油气注入

的最晚时间。但是受限于原位分析的误差问题, 比较难以判断  $(128.8 \pm 14.3) \sim (101.6 \pm 17.8)$  Ma 的年龄跨度究竟代表了一次长持续时间的热流事件还是自生钾长石的年龄在后期地质过程中发生了不同程度的重置。

利用相似的思路, 郭小文等 [62] 对渤海湾盆地砂岩中含烃类包裹体的方解石脉进行了详细的岩相学观察, 确定方解石的形成期次后利用激光原位分析技术对方解石脉进行 U-Pb 年龄测定, 结合与烃类共生的流体包裹体的分析以及盆地热演化模拟厘定了渤海湾盆地内存在两期油气注入事件, 第一期油气注入时间在距今  $24 \sim 20$  Ma 东营抬升剥蚀期, 第二期油气注入时间为距今  $4 \sim 3$  Ma。

### 3.2.4 确定浅部断层活动时间

在研究区域构造活动时, 绝大多数同位素年龄都来自于高温的韧性剪切带区域, 而近地表的脆性断层活动时间通常难以确定。脆性断层活动会产生断层泥, 断层活动产生的热量和流体会促进自生伊利石的生长。因此断层泥中的自生伊利石测年就成为了确定脆性断层活动时间的一种潜在方法。

为确定 Central Swiss Alps 区域年轻断层活动时间, Zwingmann *et al.* [35] 对正片麻岩中发育的不同粒度 ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ;  $< 0.4 \mu\text{m}$ ;  $< 2 \mu\text{m}$ ;  $2 \sim 6 \mu\text{m}$ ;  $6 \sim 10 \mu\text{m}$ ) 的 10 个断层泥样品进行了 K-Ar 测年。由于断层泥中包含各种粒度的岩石碎屑, 含钾碎屑矿物会影响 K-Ar 测年结果。因此作者利用 XRD 方法确定了分离物中钾长石和白云母以及  $2M_1$  型伊利石的含量, 其中  $2M_1$  型伊利石和白云母二者都是  $2M_1$  多型, 在 XRD 分析中难以区分。K-Ar 测年结果显示,  $< 2 \mu\text{m}$  的分离物 K-Ar 年龄为  $7.1 \sim 9.5$  Ma, 平均值为  $8.5 \pm 1.4$  Ma ( $2\sigma$ ), 而 K-Ar 年龄随着分离物粒度变细而变年轻,  $< 0.1 \mu\text{m}$

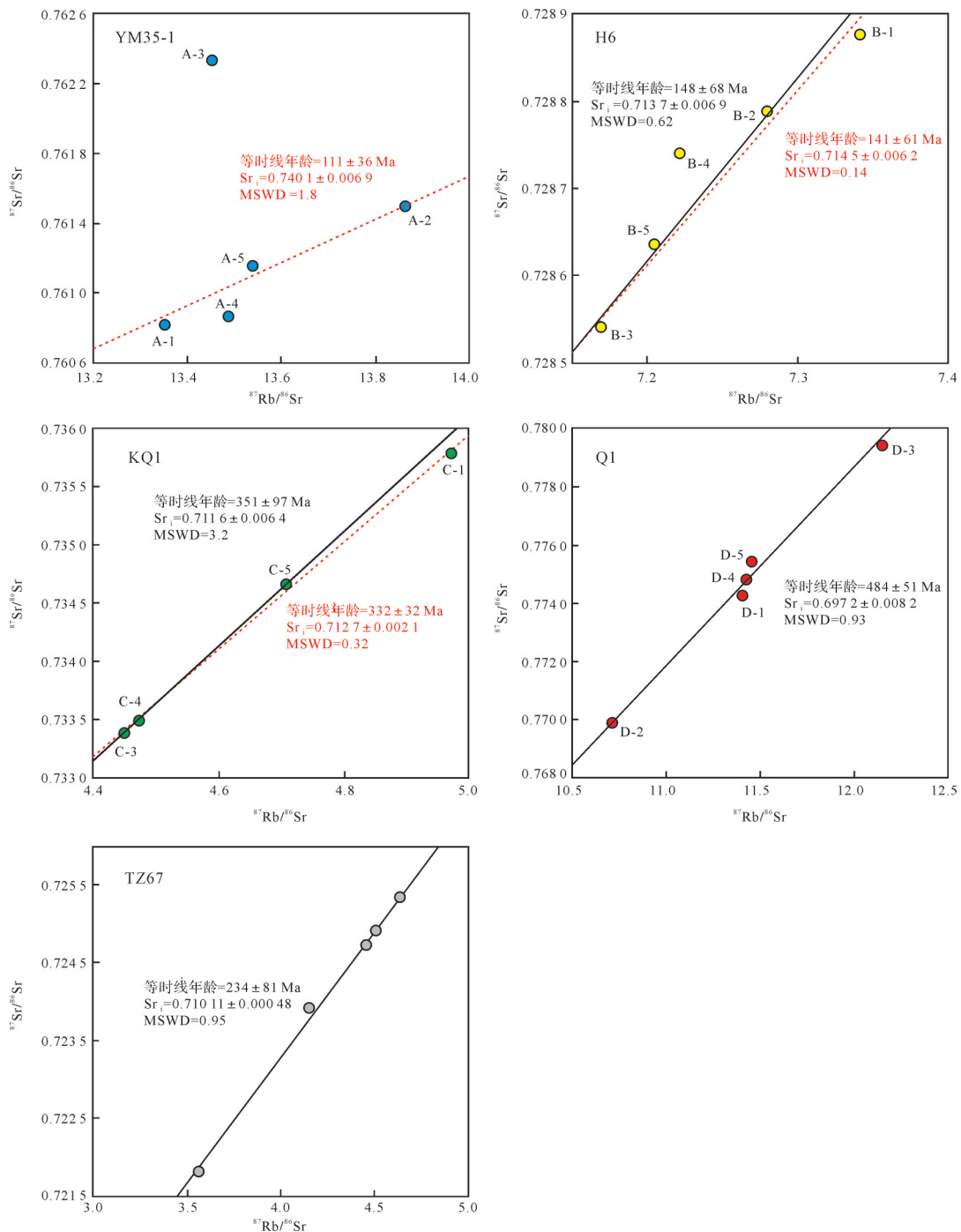


图8 塔里木盆地志留级含沥青砂岩中伊利石 Rb-Sr 等时线, 图中红色虚线为个别所选样品线性回归结果, 黑色直线为全部样品线性回归结果(据文献[1]修改)

Fig.8  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios. Black line = isochron regressed from data of all subsamples; red dashed line = isochron regressed for selected data (modified from reference [1])

的分离物 K-Ar 年龄为 3.9~7.2 Ma, 平均值为  $6.0 \pm 2.1$  Ma ( $2\sigma$ ) (图 10a)。这可能是因为在最后一次断层活动中成核生长的, 而粗粒伊利石可能在更早的时候就开始生长。细粒伊利石的年龄和相邻区域磷灰石裂变径迹年龄基本一

致。原岩中钾长石年龄为 13.5 Ma, 白云母年龄为 16~19 Ma。所有粒度分离物的年龄都明显小于原岩年龄。XRD 分析结果显示, 样品 C 中碎屑钾长石含量高达 14%, 但其 K-Ar 年龄也没有明显变老, 这可能是因为钾长石的同位素年龄在断层活动中被重置。

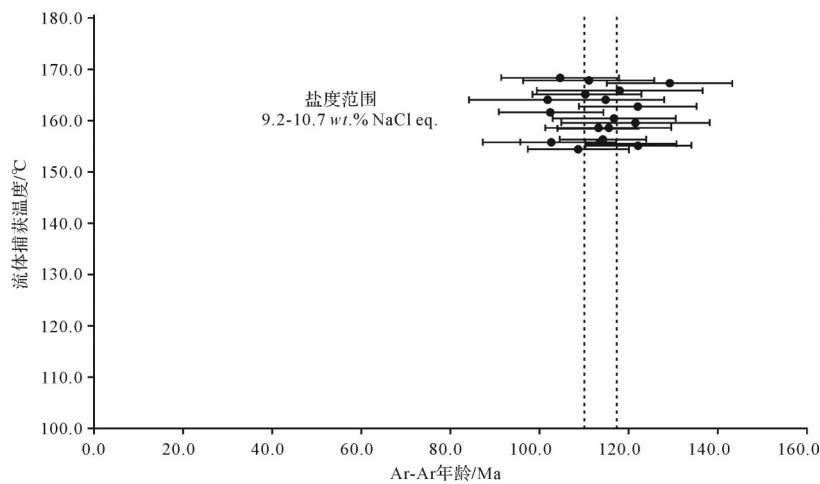


图9 自生长钾长石温度—成分—年龄数据(据文献[49]修改)

虚线区域代表平均 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄( $113.2 \pm 3.5 \text{ Ma}$ ,  $2\sigma$ )

Fig.9 Temperature-composition-time data determined from authigenic K-feldspar (modified from reference[49])

Dotted lines = weighted  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age range ( $113.2 \pm 3.5 \text{ Ma}$ ,  $2\sigma$ )

随后作者利用 Pevear<sup>[32]</sup>提出的 IAA 分析作图(图 10b),直线截距年龄为  $7.1 \pm 1.1 \text{ Ma}$ ,而上交点年龄为  $9.0 \pm 1.1 \text{ Ma}$ 。上交点年龄明显比原岩中白云母年龄(16~19 Ma)要年轻,由于原岩中白云母含量不高(<10%),但断层泥中  $2\text{M}_1$  型伊利石(白云母)的含量却可高达 97%,并且断层泥中分离物粒度与  $2\text{M}_1$  型伊利石(白云母)含量之间并没有明显正相关关系。因此作者认为这种  $2\text{M}_1$  型伊利石是在更早(~10 Ma)、更高温度下(>280 °C)的断层活动中自生成,而  $1\text{M}/1\text{M}_4$  型伊利石则是在随后抬升过程中发生的(~7 Ma)的相对低温的断层活动中形成。

### 3.2.5 确定古地磁重磁化事件

碳酸盐岩的古地磁研究通常给出混合的磁化记录,这是原始的碳酸盐岩被重磁化(remagnetization)所引起的<sup>[74]</sup>。然而造成碳酸盐岩重磁化的原因仍没有定论。所有的重磁化都是温度或者化学成分变化造成的。温度升高会使先存矿物磁化方向变化,而居里温度下的新一代含剩磁矿物的生长同样会引起重磁化现象。没经历过变质作用或者埋藏温度低于 250 °C 的沉积岩的重磁化现象通常认为是化学剩磁的作用<sup>[75]</sup>。目前关于化学剩磁导致重磁化作用的机制有很多,包括与气候相关的蚀变和氧化作用<sup>[76]</sup>、硫化物的氧化作用<sup>[77]</sup>、铁氢氧化物的脱水<sup>[78]</sup>以及从富铁蒙脱石转变为贫铁伊利石和磁铁矿的伊利石化反应<sup>[79]</sup>等。通过结合年代学的研究与古地磁记录能够有效评估这些不同机制的合理程度。

Tohver *et al.*<sup>[34]</sup>对碳酸盐岩中伊利石的  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年

龄研究为伊利石化造成碳酸盐岩重磁化的机制提供了有利证据。西班牙西北部 Cantabrian-Asturian Arc 区域的碳酸盐岩发生过三次重磁化事件,从老到新依次为 C、B、PT,重磁化事件发生于晚石炭纪—三叠纪之间,对应三次重磁化事件的灰岩样品分别为 PL41C、SL47B、SL26PT, PL52BC 记录了两次混合的磁化事件。作者将这些样品用弱酸溶解后取出粉末进行 XRD 分析,随后利用悬浮、离心方式分选出 <0.05  $\mu\text{m}$ 、0.05~0.5  $\mu\text{m}$ 、0.5~2  $\mu\text{m}$  以及 2  $\mu\text{m}$  的粒度分离物,进行真空密封和辐照后进行  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  法测年。XRD 分析结果显示粒度分离物几乎为纯的伊利石,蒙脱石含量非常低。IAA 分析的结果显示样品的截距(对应自生伊利石形成年龄)范围在 251~284 Ma 之间(图 11),这与 Cantabrian-Asturian Arc 区域重磁化事件的时间范围相吻合。因此作者认为,大规模伊利石化过程导致富铁蒙脱石溶解,随后形成贫铁伊利石和磁铁矿,新形成的磁铁矿则记录了重磁化事件。但是利用 IAA 分析方法, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  年龄并没有显示出 C、B、PT 三次磁化事件的先后顺序,这可能是由于三次重磁化事件中伊利石的形成方式存在差异。

## 4 未来发展

在沉积岩同位素年代学中还有很多没有解决的难题,解决这些问题既需要分析测试能力的提高也需要对自生矿物的形成机制的进一步深入了解。



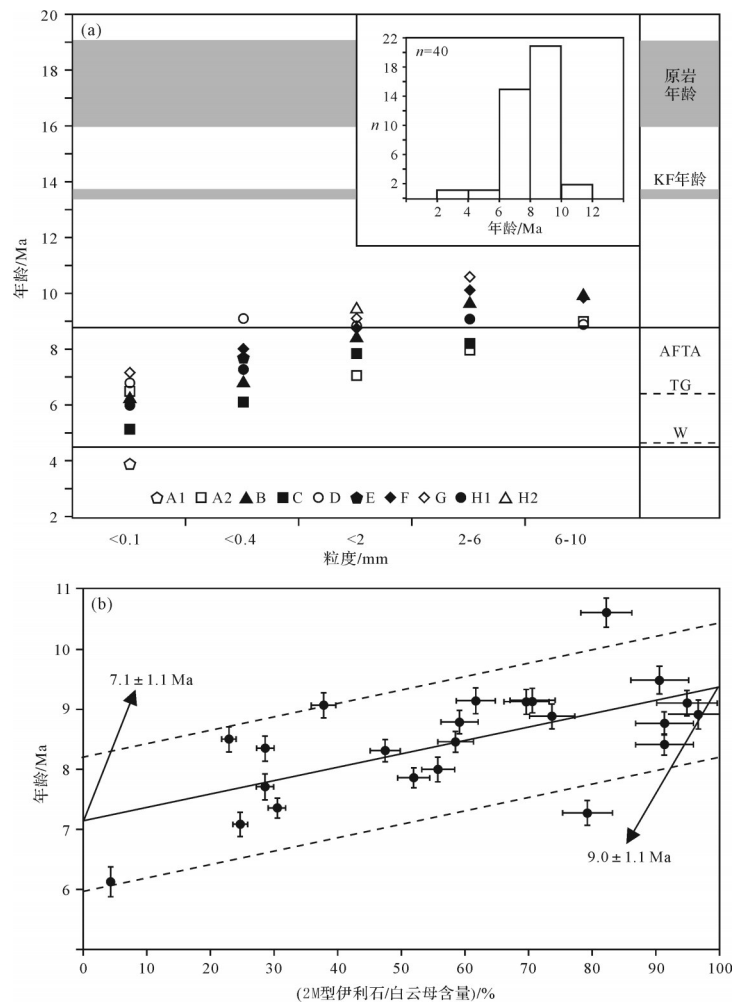


图10 Central Swiss Alps 区域断层泥年代学研究(据文献[35]修改)

(a)不同粒度分离物 K-Ar 年龄;KF:粗粒分离物(~400 μm)中钾长石年龄;AFTA:磷灰石裂变径迹年龄范围;TG:Timar-Geng *et al.*<sup>[73]</sup>磷灰石裂变径迹平均年龄;A1-H2 为不同断层泥样品;(b)断层泥样品 IAA 分析图

Fig.10 Chronology study of fault gouge in Central Swiss Alps (modified from reference [35])

(a) K-Ar illite gouge age vs. grain size. K-feldspar (KF) ages of coarse clasts from this study; apatite fission track ages (AFTA) from Timar-Geng *et al.*<sup>[73]</sup>; (b) Illite ages for all gouge samples

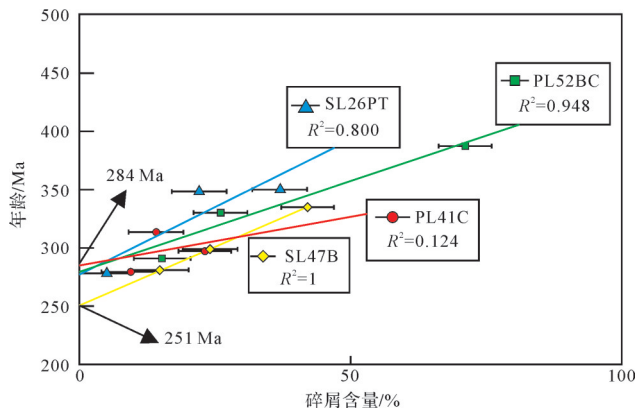


图11 Cantabrian-Asturian Arc 区域不同粒度分离物 IAA 分析结果(据文献[34]修改)

Fig.11 IAA size fractions in Cantabrian-Asturian Arc region (modified from reference [34])

在<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar法定年中,如果能够实现激光束斑的进一步缩小与质谱分析能力的增强,就能够探索海绿石是否存在生长环带,解密海绿石年龄“失真”的真正原因。同时也能进一步缩小自生钾长石的测年误差,获得更高质量的年代学数据,从而更准确地解密沉积过程。如果能够实现伊利石的原位分析,那碎屑污染的问题将迎刃而解。当然做到海绿石和伊利石原位<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar分析的前提是能够合理解决<sup>39</sup>Ar反冲的问题。与<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar法相比,K-Ar法和Rb-Sr法无需面对<sup>39</sup>Ar反冲的影响,但这两种方法目前还难以做到原位分析,如何实现K-Ar法和Rb-Sr法的原位分析并且尽可能地不牺牲测试精度是未来值得研究和思考的问题。在方解石U-Pb法定年中则亟需建立国际通

用的标准矿物用于对测年结果的矫正。本文重点介绍了沉积岩中最广泛存在的海绿石、伊利石、钾长石和方解石,在它们之外还存在其他适用于揭示沉积成岩过程但适用条件较严格、应用范围较窄的自生矿物,如蒸发盐、锰氧化物等,细化对这些自生矿物的认识和探索其他具有定年潜力的自生矿物是沉积岩年代学未来的发展方向。事实上,随着实验分析技术的进步和理论的完善,沉积岩同位素年代学已经逐渐成为了解决各类地质问题的一个有效工具,因此希望能够通过这篇综述引起国内相关学者对这个领域的兴趣,推动我国沉积岩年代学的进一步发展。

致谢 感谢各位老师、审稿人为本文提供的宝贵意见!感谢责任编辑的认真校对!

### 参考文献(References)

- [1] Li S J, Wang X C, Li C F, et al. Direct rubidium-strontium dating of hydrocarbon charge using small authigenic illitic clay aliquots from the Silurian bituminous sandstone in the Tarim Basin, NW China[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 12565.
- [2] Kralik M. Interpretation of K-Ar and Rb-Sr data from fine fractions of weakly metamorphosed shales and carbonate rocks at the base of the northern calcareous Alps (Salzburg, Austria)[J]. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1983, 32(1): 49-67.
- [3] Li Q, Parrish R R, Horstwood M S A, et al. U - Pb dating of cements in Mesozoic ammonites [J]. *Chemical Geology*, 2014, 376: 76-83.
- [4] Ravizza G, Turekian K K. Application of the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  system to black shale geochronometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(12): 3257-3262.
- [5] 尹露,李杰,赵佩佩,等. 一种新的适合富有机质沉积岩的Re-Os同位素分析方法初探[J]. *地球化学*, 2015, 44(3): 225-237. [Yin Lu, Li Jie, Zhao Peipei, et al. A new method for analysis of Re-Os isotopic system in organic-rich sediments[J]. *Geochimica*, 2015, 44(3): 225-237. ]
- [6] 覃曼,周瑶琪,刘加召,等. 铼-钨同位素体系定年研究综述[J]. *地质找矿论丛*, 2017, 32(3): 421-427. [Qin Man, Zhou Yaoqi, Liu Jiazhao, et al. Review of Re-Os geochronology[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2017, 32(3): 421-427. ]
- [7] Odin G S, Matter A. De glauconiarum origine[J]. *Sedimentology*, 1981, 28(5): 611-641.
- [8] Amorosi A. The glaucony-bearing horizon of the Lower Miocene Bisciaro Formation (Umbria-Marche Apennines)[J]. *Giornale di Geologia*, 1994, 56(1): 7-16.
- [9] Deb S P, Fukuoka M. Fe-illites in a Proterozoic deep marine slope deposit in the Penganga group of the pranhita Godavari valley: Their origin and environmental significance[J]. *The Journal of Geology*, 1998, 106(6): 741-750.
- [10] El Albani A, Meunier A, Fürsich F. Unusual occurrence of glauconite in a shallow lagoonal environment (Lower Cretaceous, northern Aquitaine Basin, SW France)[J]. *Terra Nova*, 2005, 17(6): 537-544.
- [11] Amorosi A, Sammartino I, Tateo F. Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2007, 54(11/12/13): 1364-1374.
- [12] Bandopadhyay P C. Interpretation of authigenic vs. allogenic green peloids of ferric clay in the Proterozoic Penganga Group, southern India[J]. *Clay Minerals*, 2007, 42(4): 471-485.
- [13] Banerjee S, Chatteraj S L, Saraswati P K, et al. Substrate control on Formation and maturation of glauconites in the Middle Eocene Harudi Formation, western Kutch, India [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 30(1): 144-160.
- [14] Banerjee S, Bansal U, Thorat A V. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2016, 5(1): 43-71.
- [15] Chatteraj S L, Banerjee S, Saraswati P K. Glauconites from the Late Palaeocene—Early Eocene Naredi Formation, western Kutch and their genetic implications[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2009, 73(4): 567.
- [16] McRae S G. Glauconite [J]. *Earth-Science Reviews*, 1972, 8(4): 397-440.
- [17] Smith P E, Evensen N M, York D, et al. Single-grain  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ages of glauconies: Implications for the geologic time scale and global sea level variations [J]. *Science*, 1998, 279(5356): 1517-1519.
- [18] Clauer N, Huggett J M, Hillier S. How reliable is the K-Ar glauconite chronometer? A case study of Eocene sediments from the Isle of Wight [J]. *Clay Minerals*, 2005, 40(2): 167-176.
- [19] Clauer N, Keppens E, Stille P. Sr isotopic constraints on the process of glauconitization [J]. *Geology*, 1992, 20(2): 133-136.
- [20] Odin G S. Numerical dating in stratigraphy[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1982.
- [21] Hurley P M, Cormier R F, Hower J, et al. Reliability of glauconite for age measurement by K-Ar and Rb-Sr methods [J]. *AAPG Bulletin*, 1960, 44(11): 1793-1808.
- [22] Thompson G R, Hower J. An explanation for low radiometric ages from glauconite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, 37(6): 1473-1491.
- [23] Derkowski A, Środoń J, Franus W, et al. Partial dissolution of glauconitic samples: Implications for the methodology of K-Ar and Rb-Sr dating [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2009, 57(5): 531-554.

- [24] Rousset D, Leclerc S, Clauer N, et al. Age and origin of Albian glauconites and associated clay minerals inferred from a detailed geochemical analysis [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2004, 74(5): 631-642.
- [25] Brereton N R, Hooker P J, Miller J A. Some conventional potassium-argon and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age studies of glauconite [J]. *Geological Magazine*, 1976, 113(4): 329-340.
- [26] Smith P E, Evensen N M, York D. First successful  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  dating of glauconites: Argon recoil in single grains of cryptocrystalline material [J]. *Geology*, 1993, 21(1): 41-44.
- [27] Meunier A, Velde B D. Illite: Origins, evolution and metamorphism [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- [28] Yoder H S, Eugster H P. Synthetic and natural muscovites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1955, 8(5/6): 225-242, IN1-IN2, 243-258, IN3, 259-280.
- [29] Haines S H, van der Pluijm B A. Clay quantification and Ar - Ar dating of synthetic and natural gouge: Application to the Miocene Sierra Mazatán detachment fault, Sonora, Mexico [J]. *Journal of Structural Geology*, 2008, 30(4): 525-538.
- [30] Meunier A, Velde B, Zalba P. Illite K-Ar dating and crystal growth processes in diagenetic environments: A critical review [J]. *Terra Nova*, 2004, 16(5): 296-304.
- [31] Ferrage E, Vidal O, Mosser-Ruck R, et al. A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy [J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(1): 207-223.
- [32] Pevear D R. Illite and hydrocarbon exploration [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, 96(7): 3440-3446.
- [33] Clauer N, Środoń J, Francu J, et al. K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite [J]. *Clay Minerals*, 1997, 32(2): 181-196.
- [34] Tohver E, Weil A B, Solum J G, et al. Direct dating of carbonate remagnetization by  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  analysis of the smectite - illite transformation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274(3/4): 524-530.
- [35] Zwingmann H, Mancktelow N, Antognini M, et al. Dating of shallow faults; New constraints from the AlpTransit tunnel site (Switzerland) [J]. *Geology*, 2010, 38(6): 487-490.
- [36] Hyodo H. Laser probe  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: History and development from a technical perspective [J]. *Gondwana Research*, 2008, 14(4): 609-616.
- [37] Nadeau P H, Wilson M J, McHardy W J, et al. Interstratified clays as fundamental particles [J]. *Science*, 1984, 225(4665): 923-925.
- [38] Eberl D D, Drits V A, Srodon J. Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions [J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(6): 499-533.
- [39] Eberl D D, Kile D E, Drits V A. On geological interpretations of crystal size distributions: Constant vs. proportionate growth [J]. *American Mineralogist*, 2002, 87(8/9): 1235-1241.
- [40] Clauer N. Towards an isotopic modeling of the illitization process based on data of illite-type fundamental particles from mixed-layer illite-smectite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54(1): 116-127.
- [41] Środoń J. Extracting K-Ar ages from shales: A theoretical test [J]. *Clay Minerals*, 1999, 34(2): 375-378.
- [42] Zwingmann H, Clauer N, Gaupp R. Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr,  $\delta^{18}\text{O}$ ) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(18): 2805-2823.
- [43] Clauer N, Williams L B, Fallick A E. Genesis of nanometric illite crystals elucidated by light-element (hydrogen, lithium, boron and oxygen) isotope tracing, and K-Ar and Rb-Sr dating [J]. *Chemical Geology*, 2014, 383: 26-50.
- [44] Clauer N, Zwingmann H, Liewig N, et al. Comparative  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K - Ar dating of illite-type clay minerals: A tentative explanation for age identities and differences [J]. *Earth-Science Reviews*, 2012, 115(1/2): 76-96.
- [45] Kligfield R, Hunziker J, Dallmeyer R D, et al. Dating of deformation phases using K-Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  techniques: Results from the northern Apennines [J]. *Journal of Structural Geology*, 1986, 8(7): 781-798.
- [46] Dong H L, Hall C M, Peacor D R, et al. Mechanisms of argon retention in clays revealed by laser  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  dating [J]. *Science*, 1995, 267(5196): 355-359.
- [47] Girard J P, Savin S M, Aronson J L. Diagenesis of the Lower Cretaceous arkoses of the Angola margin: Petrologic, K/Ar dating and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  evidence [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1989, 59(4): 519-538.
- [48] Maraschin A J, Mizusaki A M P, De Ros L F. Near-surface K-feldspar precipitation in Cretaceous sandstones from the Potiguar Basin, northeastern Brazil [J]. *The Journal of Geology*, 2004, 112(3): 317-334.
- [49] Mark D F, Parnell J, Kelley S P, et al.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of oil generation and migration at complex continental margins [J]. *Geology*, 2010, 38(1): 75-78.
- [50] Sibley D F. K-feldspar cement in the Jacobsville Sandstone [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1978, 48(3): 983-985.
- [51] Ali A D, Turner P. Authigenic K-feldspar in the Bromsgrove Sandstone Formation (Triassic) of central England [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1982, 52(1): 187-197.
- [52] de Ros L F, Sgarbi G N C, Morad S. Multiple authigenesis of K-feldspar in sandstones; evidence from the Cretaceous Areado Formation, Sao Francisco Basin, central Brazil [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1994, 64(4a): 778-787.
- [53] Sandler A, Harlavan Y, Steinitz G. Early Formation of K-feldspar in shallow-marine sediments at near-surface temperatures (southern Israel): Evidence from K-Ar dating [J]. *Sedimentology*

- gy, 2004, 51(2): 323-338.
- [54] Fischer C, Dunkl I, von Eynatten H, et al. Products and timing of diagenetic processes in Upper Rotliegend sandstones from Bebertal (North German Basin, Parchim Formation, Flechtingen High, Germany) [J]. *Geological Magazine*, 2012, 149 (5) : 827-840.
- [55] Hagen E, Kelley S P, Dypvik H, et al. Direct dating of authigenic K-feldspar overgrowths from the Kilombero Rift of Tanzania [J]. *Journal of the Geological Society*, 2001, 158 (5) : 801-807.
- [56] Kelley S P, Arnaud N O, Turner S P. High spatial resolution  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  investigations using an ultra-violet laser probe extraction technique [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(16): 3519-3525.
- [57] Girard J P, Onstott T C. Application of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser-probe and step-heating techniques to the dating of diagenetic K-feldspar overgrowths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55 (12): 3777-3793.
- [58] Godeau N, Deschamps P, Guihou A, et al. U-Pb dating of calcite cement and diagenetic history in microporous carbonate reservoirs: Case of the Urgonian Limestone, France [J]. *Geology*, 2018, 46(3): 247-250.
- [59] 王琪,郝乐伟,陈国俊,等. 白云凹陷珠海组砂岩中碳酸盐胶结物的形成机理 [J]. *石油学报*, 2010, 31 (4) : 553-558, 565. [Wang Qi, Hao Lewei, Chen Guojun, et al. Forming mechanism of carbonate cements in siliciclastic sandstone of Zhuhai Formation in Baiyun Sag [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31 (4) : 553-558, 565. ]
- [60] Roberts N M W, Walker R J. U-Pb geochronology of calcite-mineralized faults: Absolute timing of rift-related fault events on the northeast Atlantic margin [J]. *Geology*, 2016, 44 (7) : 531-534.
- [61] Nuriel P, Weinberger R, Kylander-Clark A R C, et al. The onset of the Dead Sea transform based on calcite age-strain analyses [J]. *Geology*, 2017, 45(7): 587-590.
- [62] 郭小文,陈家旭,袁圣强,等. 含油气盆地激光原位方解石 U-Pb 年龄对油气成藏年代的约束:以渤海湾盆地东营凹陷为例 [J]. *石油学报*, 2020, 41 (3) : 284-291. [Guo Xiaowen, Chen Jiaxu, Yuan Shengqiang, et al. Constraint of in-situ calcite U-Pb dating by laser ablation on geochronology of hydrocarbon accumulation in petroliferous basins: A case study of Dongying Sag in the Bohai Bay Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41 (3) : 284-291. ]
- [63] Volery C, Davaud E, Durllet C, et al. Microporous and tight limestones in the Urgonian Formation (Late Hauterivian to early Aptian) of the French Jura Mountains: Focus on the factors controlling the Formation of microporous facies [J]. *Sedimentary Geology*, 2010, 230(1/2): 21-34.
- [64] Roberts N M W, Rasbury E T, Parrish R R, et al. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18 (7) : 2807-2814.
- [65] Blaise T, Clauer N, Cathelineau M, et al. Reconstructing fluid-flow events in Lower-Triassic sandstones of the eastern Paris Basin by elemental tracing and isotopic dating of nanometric illite crystals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 176: 157-184.
- [66] Holliger P, Pagel M, Pironon J. A model for  $^{238}\text{U}$  radioactive daughter loss from sediment-hosted pitchblende deposits and the Late Permian-early Triassic depositional U-Pb age of the Müllentbach uranium ore (Baden-Württemberg, F. R. G. ) [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1989, 80(1): 45-53.
- [67] Romer R L. Lead incorporation during crystal growth and the misinterpretation of geochronological data from low  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  metamorphic minerals [J]. *Terra Nova*, 2001, 13(4): 258-263.
- [68] Ludwig K R, Grauch R I, Nutt C J, et al. Age of uranium mineralization at the Jabiluka and Ranger deposits, northern Territory, Australia; new U-Pb isotope evidence [J]. *Economic Geology*, 1987, 82(4): 857-874.
- [69] Maas R. Nd-Sr isotope constraints on the age and origin of unconformity-type uranium deposits in the Alligator Rivers uranium field, northern Territory, Australia [J]. *Economic Geology*, 1989, 84(1): 64-90.
- [70] Polito P A, Kyser T K, Alexandre P, et al. Advances in understanding the Kombolgie Subgroup and unconformity-related uranium deposits in the Alligator Rivers Uranium Field and how to explore for them using litho-geochemical principles [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2011, 58(5): 453-474.
- [71] Clauer N, Mercadier J, Patrier P, et al. Relating unconformity-type uranium mineralization of the Alligator Rivers Uranium Field (northern Territory, Australia) to the regional Proterozoic tectono-thermal activity: An illite K - Ar dating approach [J]. *Precambrian Research*, 2015, 269: 107-121.
- [72] Zhang Y Y, Zwingmann H, Liu K Y, et al. Hydrocarbon charge history of the Silurian bituminous sandstone reservoirs in the Tazhong uplift, Tarim Basin, China [J]. *AAPG Bulletin*, 2011, 95(3): 395-412.
- [73] Timar-Geng Z, Grujic D, Rahn M. Deformation at the Leventina-Simano nappe boundary, Central Alps, Switzerland [J]. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 2004, 97(2): 265-278.
- [74] McCabe C, Van der Voo R, Peacor D R, et al. Diagenetic magnetite carries ancient yet secondary remanence in some Paleozoic sedimentary carbonates [J]. *Geology*, 1983, 11 (4) : 221-223.
- [75] Lu G, Marshak S, Kent D V. Characteristics of magnetic carriers responsible for Late Paleozoic remagnetization in carbonate strata of the mid-continent, U. S. A. [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 99(4): 351-361.
- [76] Creer K M. Palaeozoic palaeomagnetism [J]. *Nature*, 1968, 219(5151): 246-250.

- [77] Banerjee S, Elmore R D, Engel M H. Chemical remagnetization and burial diagenesis: Testing the hypothesis in the Pennsylvanian Belden Formation, Colorado[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1997, 102(B11): 24825-24842.
- [78] Kean W F. Paleomagnetism of the Late Ordovician Neda iron ore from Wisconsin, Iowa and Illinois [J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8(8): 880-882.
- [79] Woods S D, Elmore R D, Engel M H. Paleomagnetic dating of the smectite-to-illite conversion: Testing the hypothesis in Jurassic sedimentary rocks, Skye, Scotland[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2002, 107 (B5) : EPM 2-1-EPM 2-10.

## Dating and Application for Sedimentary Rocks: Problems and prospects

HAN ZhiYu<sup>1,2</sup>, WANG Fei<sup>1,2,3</sup>, SHI WenBei<sup>1,3</sup>

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Beijing 100029, China

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

3. Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

**Abstract:** Dating sedimentary rocks and reconstructing the diagenetic process continue to be urgent scientific problems in the field of chronology. This study introduces traditional long-lived radioisotope systems suitable for sedimentary rocks and systematically reviews the key problems of dating glauconite, illite, K-feldspar and calcite which widely occur in sedimentary rocks. This is accompanied by a discussion of the applicability of these authigenic minerals for dating sediments, recovering heat flow events, indirectly dating ore deposits, reconstructing the history of hydrocarbon injection, dating fault activity and determining remagnetization events. The study predicts the development direction of isotopic chronology of sedimentary rocks, in the promotion of sedimentary chronological development in our country.

**Key words:** isotopic chronology of sedimentary rocks; glauconite; illite; K-feldspar; calcite