

# 富有机质样品 Re-Os 同位素定年实验方法

武鲁亚<sup>1</sup>, 金之钧<sup>2</sup>, 储著银<sup>3</sup>, 刘可禹<sup>1,4</sup>

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206;

3. 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;

4. 海洋国家实验室 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071)

**摘要:**近年来, 铼-锇(Re-Os)同位素体系在确定含油气系统烃源岩沉积年龄、烃类生成、运移、后期调整改造年龄(古油藏热裂解、硫酸盐热化学还原反应等)以及油源示踪方面取得了一系列成果。但是, 富有机质样品的 Re-Os 同位素体系存在元素丰度低、赋存形式复杂、同位素体系封闭性影响因素以及 Os 同位素组成均一机制不清等诸多难题, 进而导致其构建的等时线年龄误差相对较大。通过测年样品筛选、富有机质样品化学前处理、实验流程空白控制以及国际参考标样监控等 4 个方面, 对现有的富有机质样品的 Re-Os 同位素分析测试全流程进行了总结与完善, 可为拟开展含油气系统 Re-Os 定年工作的研究人员提高数据质量, 构建理想的 Re-Os 等时线。

**关键词:** Re-Os 同位素定年; 样品筛选; 化学前处理; 流程空白控制; 参考标样; 含油气系统

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## Re-Os isotopic dating procedures for organic-rich samples

WU Luya<sup>1</sup>, JIN Zhijun<sup>2</sup>, CHU Zhuyin<sup>3</sup>, LIU Keyu<sup>1,4</sup>

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

2. SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 102206, China; 3. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong 266071, China)

**Abstract:** The rhenium-osmium (Re-Os) geochronometer is newly developed technology and has been regarded as a promising radiometric tool for the direct dating of the deposition of source rock, hydrocarbon generation, migration and consequent alteration (e.g., thermal cracking, thermochemical sulphate reduction), and oil-source correlation. However, the complex nature of Re-Os systems in organic-rich samples, including their relatively low elemental contents, multiple origins and occurrences, ambiguous homogenization mechanisms of <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os and our limited understanding of the closed system of Re-Os systematics etc., often result in the relatively large uncertainties of obtained isochrones. In this paper, to improve their data quality and yield ideal Re-Os isochrons, the existing Re-Os isotopic analysis method was improved by the terms of sample selection and screening, chemical pretreatment, total analytical blank control and international reference material monitoring. Results showed that a comprehensive guide to researching working in Re-Os geochronology for petroleum system analysis can be available.

**Key words:** Re-Os dating; sample selection; chemical pretreatment; total analytical blank control; reference material; petroleum system

油气成藏地质过程时间的厘定是含油气盆地油气藏形成与分布规律研究的前沿, 同时也是石油和天然气资源勘探开发的关键环节, 具有重要的理论意义和应用价值。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, 一直是含油气系统分析的重点和难点<sup>[1-4]</sup>。

铼(Re)和锇(Os)具有亲有机质的特性, 可以富集在缺氧环境下沉积的富含有机质的岩石以及该类岩石作为烃源岩所生成的原油和沥青中, 因此

收稿日期: 2020-09-30; 修订日期: 2021-04-16

作者简介: 武鲁亚(1993—), 女, 博士研究生, 从事地球化学和油气成藏年代学研究。E-mail: b16010016@s.upc.edu.cn。

通信作者: 刘可禹(1963—), 男, 教授, 从事沉积学与石油地质学等研究。E-mail: liukeyu@upc.edu.cn。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 A 类项目(XDA14010401)和中国石油大学(华东)自主创新科研计划(17CX06032)资助。

可以利用 Re-Os 放射性同位素体系对富有机质沉积岩及其衍生产物直接定年,以确定含油气盆地关键时间节点的绝对地质年龄<sup>[5-7]</sup>。近年来,随着同位素定年技术(同位素稀释法)和高精度实验方法(N-TIMS)的发展,该方法在国内外的含油气系统研究中均已取得一系列可喜成果。如对加拿大 Alberta 油砂矿油气运移时间的确定<sup>[6]</sup>,对英国大西洋边缘 Cuillin 和 Foinaven 油藏生成年龄的测定<sup>[8]</sup>,对美国 Bighorn 盆地 Phosphoria 原油成藏年龄的测定<sup>[9]</sup>以及对中国南方麻江—凯里—万山古油藏热裂解生气年龄的测定<sup>[10]</sup>等,此外,原油的 Os 同位素初始值还可以作为油源示踪的无机地化指标<sup>[11-12]</sup>。基于此,Re-Os 同位素定年技术在石油地质领域展现的巨大潜力引起了国内外研究人员和工业界的广泛关注<sup>[13-15]</sup>。

但是,相比于橄榄岩、金属硫化物矿床(如辉钼矿)等常见的 Re-Os 分析对象,含油气系统中以富有机质样品(富有机质沉积岩石、原油、沥青和沥青砂等)为分析对象的 Re-Os 同位素体系,存在 Re-Os 元素丰度普遍偏低(尤其是 Os)、元素赋存形式复杂、Os 同位素组成均一机制以及 Re-Os 体系的封闭性影响因素不清等难题。原油和沥青,作为含油气系统 Re-Os 同位素分析的重点对象,主要由不同分子量的碳氢化合物及其衍生物组成,其 Re 和 Os 的含量分别为 0.003~230 ng/g 和 0.01~362 pg/g<sup>[7,16-17]</sup>。在选择合适的富有机质样品用于定年的前提下,样品的同位素测试精确度直接决定了 Re-Os 同位素定年的准确度和精确度,进一步影响了 Re-Os 定年方法在含油气系统中的应用以及对含油气系统中 Re-Os 元素地球化学行为的研究。富有机质样品低 Re-Os 丰度这一特点,对实验分析空白、化学流程优化及分析测试精度等均提出了更高的要求。

本文在对国内外现有的富有机质样品的 Re-Os 同位素分析测试方法及其应用实例进行归纳总结的基础上,结合作者在超净实验室内对不同类型的富有机质样品开展 Re-Os 同位素分析的全过程,针对含油气系统内富有机质样品在 Re-Os 同位素定年中所遇到的问题,主要从含油气系统测年样品筛选、富有机质样品化学前处理、实验流程空白控制以及国际参考标样监控 4 个方面,对现有的 Re-Os 同位素分析测试方法进行了完善,旨在帮助想要开展该项研究的人员,获得更为准确的元素和同位素组成数据并构建理想的 Re-Os 等时线。

## 1 含油气系统 Re-Os 测年样品筛选

含油气系统中用于 Re-Os 同位素定年的地质样品,可以划分为富有机质沉积岩(黑色页岩、油页岩、碳质泥岩等黑色岩系)以及富有机质沉积岩在后期热演化条件下发生热裂解生成的原油、沥青、油砂矿等衍生产物两大类。Re、Os 属于氧化还原敏感性元素并具有亲有机质的特性,有机质沉积过程中可以吸附海水(湖水)中的 Re 和 Os 元素,沉积后的还原环境有利于 Re-Os 同位素体系保持封闭,因此黑色岩系的 Re-Os 同位素时钟记录了黑色岩系的沉积年龄,初始 Os 同位素比值记录了地质历史时期海水(湖水)的 Os 同位素组成。富有机质沉积岩的 Re-Os 同位素分析在沉积地层精确定年以及古环境反演领域发挥了重要的作用<sup>[5,18-19]</sup>。作为富有机质沉积岩的衍生产物,原油、沥青、油砂矿中也富集一定程度的 Re 和 Os,富有机质沉积岩中的 Re-Os 在一定条件下经过干酪根的热降解进入原油、沥青和油砂矿,在原油(沥青)的生成、运移、硫酸盐热演化还原等过程中,Os 同位素组成发生均一化,重启 Re-Os 地质时钟。原油(沥青)的 Re-Os 同位素体系记录了烃类生成、运移或调整改造的年龄,初始 Os 同位素比值一定程度上可以指示含烃流体的来源<sup>[11-13,20-22]</sup>。

测年样品的筛选是开展 Re-Os 同位素化学分析、获得精确的 Re-Os 同位素数据进而构建具有地质意义的 Re-Os 等时线年龄的基础。构建理想的 Re-Os 等时线年龄并具有明确的地质意义,用于测年的样品应满足以下 4 个条件:(1)所分析的样品必须形成于同一地质时期;(2)具有相同的初始 Os 同位素比值( $Os_1 = {}^{187}Os / {}^{188}Os$ );(3)样品形成后没有因后期地质作用的影响而发生 Re-Os 同位素体系的扰动(即没有 Re、Os 的带入或迁出,Re-Os 同位素体系保持封闭);(4)所分析样品的 Re/Os 比值有较大的变化范围。对于黑色页岩、原油、沥青等富有机质样品,由于 Re-Os 等无机金属元素在有机体系中的赋存形式高度复杂,含油气系统中引起 Os 同位素初始值均一化的具体地质过程以及 Re/Os 同位素分馏机理等理论认识均严重不足,目前国内外对于测年样品的筛选尚未形成统一标准。本次研究工作针对不同类型的富有机质样品,基于目前国内外已开展的多项 Re-Os 定年实例,结合 Re-Os 同位素体系封闭性的研究成果,对拟用于 Re-Os 定年的富有机质样品筛选提出了以下注意事项和建议。

### 1.1 富有机质沉积岩样品

用于测年的富有机质沉积岩样品,如果想获得理想的 Re-Os 等时线年龄并反演沉积古环境,应严格注意以下 6 点事项:(1) 风化作用会造成富有机质沉积岩中 Re-Os 的严重丢失,导致黑色页岩的 Re-Os 同位素体系遭到严重破坏,因此首先要保证样品新鲜,没有经历风化作用,优先考虑钻井岩心样品<sup>[23-24]</sup>;(2) 绿片岩相程度的变质作用不会对富有机质沉积岩的 Re-Os 同位素体系的封闭性造成严重影响,但是更高级别的变质作用可能会使富有机质沉积岩无法获得沉积年龄等时线,因此取样过程中应尽量避免强烈变质作用的样品<sup>[19]</sup>;(3) 热液作用会对 Re-Os 同位素体系产生干扰,取样时应尽量避免距离方解石脉等热液脉体较近位置的样品;(4) 富有机质沉积岩中的 Re-Os 元素丰度和有机碳含量(TOC)之间具有一定的正相关关系,因此在选择测年样品时可以优先考虑有机碳含量较高的样品进行 Re-Os 同位素分析,以保证测试结果的准确性<sup>[5,25]</sup>;(5) 选择合适的取样间距。对于富有机质沉积岩,其初始<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值继承了沉积时海水的 Os 同位素组成,海相页岩沉积速率普遍较慢,因此,为了避免出现测年样品初始 Os 同位素比值不均一这一现象,样品取样位置的垂直间距不宜过大。目前,国内外研究人员多采用 1 m 内密集取样或者横向取样的方法来构建沉积等时线<sup>[5,19,22]</sup>。但是,取样点的位置间距过小有时也会导致样品的 Re/Os 值较为集中,等时线无法拉开,得到误差较大的定年结果。目前对于定年富有机质样品的取样间距,不同实验室间尚未达成共识;(6) 为了尽可能降低小范围的 Re-Os 扩散现象以及 Re-Os 失耦现象出现的可能,每件样品的取样

量至少应大于 30 g。

### 1.2 原油、固体沥青和油砂等富有机质样品

与其他油气藏相关地质样品相比,原油以及固体沥青的 Re-Os 同位素体系研究无疑对学术界和工业界更为重要。SELBY 等<sup>[7]</sup>对世界范围内 17 个原油样品开展了 Re-Os 元素和同位素组成测试,发现原油中大部分的 Re-Os 富集在沥青质组分中(大于 90% 的 Re 和 83% 的 Os),沥青质组分的<sup>187</sup>Re/<sup>188</sup>Os 和<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值可近似代表全油的同位素组成。基于这一发现,受限於封闭体系的 Carius 管溶样方法对样品溶样量的限制,国外研究人员通常采取在含油气盆地较大的地理范围内对不同位置的油井分别采样,针对其沥青质组分开展 Re-Os 同位素分析,成功构建了 Re-Os 等时线,并结合盆地模拟、流体包裹体测温、储层自生伊利石 K-Ar 测年等其他定年手段,对等时线年龄的地质意义进行解释<sup>[8-9,12]</sup>。对于固体沥青样品,研究人员同样采取在较大范围内尽可能多的采样原则来构建 Re-Os 等时线;对于野外的沥青脉样品,需要和黑色页岩样品一样注意保证采集样品的新鲜度<sup>[10,14,20,26-27]</sup>。

近十年来,尽管原油、固体沥青和油砂等样品的 Re-Os 同位素定年研究在应用领域取得了一定进展,但相比于金属硫化物矿床、黑色页岩等测试对象,发现其获得的 Re-Os 同位素组成数据不确定度较大(尤其是<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 比值),构建的等时线年龄误差以及平均标准权重偏差(MSWD)普遍较大,难以用于精确定年(图 1)。造成这种现象的直接原因主要有以下 4 点:(1) 样品 Re-Os 含量低,导致数据测试精度(尤其是<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os)较差;(2) 漫长的生油期,导致样品初始 Os 同位素组成不均一;

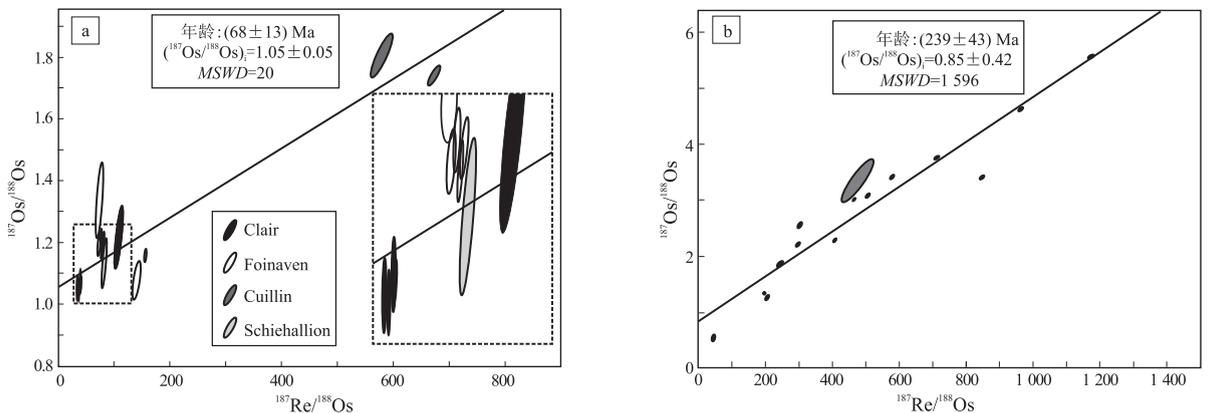


图 1 国外典型含油气系统原油样品 Re-Os 同位素等时线

a. 英国 Shetland 群岛原油(原始数据引自文献[11]);

b. 美国 Bighorn 盆地 Phosphoria 原油(原始数据引自文献[12])

Fig.1 Re-Os isochrons of crude oil samples from two typical petroleum systems abroad

(3) 样品  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  比值分布相对局限; (4)  $\text{Re-Os}$  同位素体系易受到后期次生调整改造的影响。

在含油气盆地较大的地理范围内, 对不同位置的油井分别采用这一取样方法, 尽管可以将原油样品的  $\text{Re}/\text{Os}$  比值尽可能拉开, 但是, 这种取样方法在一定程度上也增大了由于混源、初始  $\text{Os}$  同位素比值不均一、次生调整改造等因素影响, 导致获得数据较为离散、误差较大的等时线年龄或者没有实际地质意义的混合表观等时线年龄的风险。针对这一现象, 笔者认为在开展含油气盆地原油或沥青质组分的  $\text{Re-Os}$  同位素组成分析之前, 应对所选的原油样品开展饱和烃色谱、色质、芳烃色质以及碳—硫同位素等常规有机地化分析。相关的有机地化指标(甾萜烷、碳—硫同位素等)可以帮助判别拟用于开展  $\text{Re-Os}$  同位素分析的原油样品是否同源, 此外, 还可以提供原油样品可能经历的各种次生调整改造作用(如热裂解、生物降解、硫酸盐热还原作用等)的相关信息, 为后期解释  $\text{Re-Os}$  同位素的定年结果提供关键信息。

随着研究的深入, 研究人员发现在一些原油样品中全油和沥青质组分的  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值差别较大, 且采用不同的有机溶剂(正戊烷/正庚烷/正癸烷等)分离出来的沥青质(不可溶)和马青烯(可溶)组分的  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值也各不相同<sup>[16-17, 28]</sup>。基于此, GEORGIEV 等<sup>[16]</sup>首次提出了一种基于单一油样不同组分的  $\text{Re-Os}$  同位素组成, 开展原油  $\text{Re-Os}$  同位素年代学研究的新方法, 并对来自单口油井不同层位的 2 个原油样品的全油及各组分开展了同位素分析。Noto 和 Sciacca 组的全油和沥青质组分构建了  $(27.5 \pm 4.6)$

Ma ( $\text{Os}_i = 3.89 \pm 0.43$ ,  $\text{MSWD} = 1.6$ ) 的  $\text{Re-Os}$  等时线年龄; Streppenosa 组原油的马青烯组分定义了一个  $(200.0 \pm 5.2)$  Ma ( $\text{Os}_i = 1.39 \pm 0.11$ ,  $\text{MSWD} = 0.52$ ) 的  $\text{Re-Os}$  等时线年龄, 作者将之解释为生油年龄(图 2)。GEORGIEV 等<sup>[16]</sup>认为该取样方法可以有效降低在含油气盆地不同位置取样所产生的多源、多期、多种次生改造作用的风险。但是, LIU 等<sup>[17]</sup>采用与 GEORGIEV 等<sup>[16]</sup>相同的方法, 对世界范围内的 6 个原油样品的不同组分, 开展了  $\text{Re-Os}$  同位素组成研究, 发现相比于沥青质组分, 采用不同的正构烷烃有机溶剂( $n\text{C}_5 - n\text{C}_{10}$ )分离的马青烯组分的同位素组成差别更大, 但是基于上述 6 个样品的不同组分的  $\text{Re-Os}$  同位素组成均未能得到不确定度合理、地质意义明确的  $\text{Re-Os}$  年龄。基于此, LIU 等<sup>[17]</sup>认为 GEORGIEV 等<sup>[16]</sup>提出的基于单一油样不同组分开展原油  $\text{Re-Os}$  年代学研究, 尚需更多原油  $\text{Re-Os}$  赋存方式理论探究的支持以及更多成功应用实例的支撑。此外, 该方法对于样品本身的  $\text{Re-Os}$  元素丰度提出了更高的要求, 以保证  $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$  含量超低的可溶组分(马青烯)元素丰度和同位素组成数据的可靠性。

## 2 富有机质样品化学前处理

在选择了合适的测年样品之后, 就需要对其开展  $\text{Re-Os}$  同位素分析测试。分析测试流程主要包括样品的化学前处理和上机测试 2 大部分, 其中样品的化学前处理又可细分为溶样以及  $\text{Re-Os}$  的化学分离和纯化。随着一系列新型质谱仪的优化应用( $\text{N-TIMS}$  与  $\text{MC-ICP-MS}$ ), 相关元素的检出限越来越低, 数据测试精度越来越高。本文在对国内

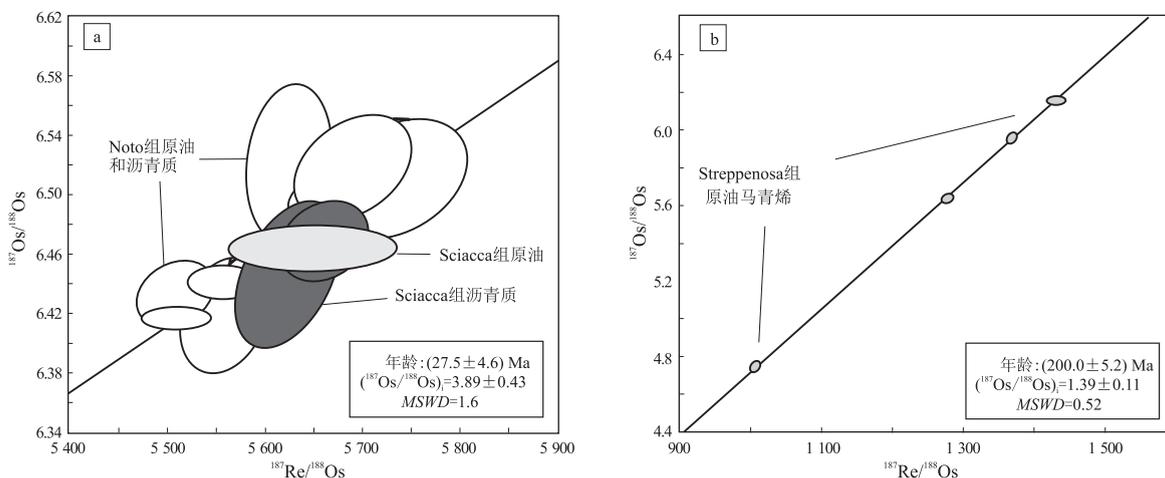


图 2 意大利 Ragusa 盆地 Gela-1 井原油样品  $\text{Re-Os}$  同位素等时线

a. Noto 和 Sciacca 组的全油和沥青质组分; b. Streppenosa 组原油可溶组分(马青烯)(原始数据引自文献[16])

Fig. 2  $\text{Re-Os}$  isochrons of crude oil from well Gela-1 in Ragusa Basin, Italy

外各大实验室建立的 Re-Os 同位素分析测试方法调研的基础上,结合富有机质样品的特殊性质,针对富有机质样品 Re-Os 同位素分析测试的化学前处理部分(溶样+化学分离纯化过程)展开详细讨论。

## 2.1 富有机质样品的溶样方法

溶样的目的是使样品完全分解,并与稀释剂之间达到同位素交换平衡。该过程是样品化学前处理的第一步,也是最为关键的一步,是后续 Re-Os 分离纯化及仪器测试的前提。常用的溶样方法包括有酸溶法<sup>[29]</sup>、碱熔法<sup>[30]</sup>、硫化镍火试金法<sup>[31]</sup>、Carius 管溶样法<sup>[32]</sup>和高温高压反应釜法(HPA-S)<sup>[33]</sup>,各溶样方法的优缺点如表 1 所列。为了获得更好的元素和同位素组成数据质量,在之前建立的较为成熟的 Re-Os 样品溶样方法的基础上,国内外多家 Re-Os 实验室的研究人员针对含油气系统地质样品的特殊性开展了一些方法优化工作。目前在富有机质样品领域,多采用封闭体系的 Carius 管溶样法和高温高压反应釜法(HPA-S)进行消解。大量的应用实例也证明了上述两种溶样方法可以将有机相完全溶解并达到同位素交换平衡,流程本底低,元素回收率较高<sup>[34-35]</sup>。

对于富有机质沉积岩样品,Re-Os 不仅存在于沉积岩的有机质中,一些硅质碎屑或者硫化物中也存在一部分的 Re 和 Os<sup>[25]</sup>。然而,从理论上讲,只有继承自沉积海水中的黑色页岩有机质中的 Re-Os 同位素组成,才能构建真正的沉积年龄等时线。如果采用逆王水溶样方法,不仅可以释放黑色页岩有机质中的 Re 和 Os,同时也会消解碎屑物质中的 Re 和 Os,从而导致这些碎屑物质里的 Re-Os 对 Re-Os 同位素准确定年造成干扰<sup>[5,25,34]</sup>。针对这一现象,SELBY 和 CREASER<sup>[34]</sup>提出采用硫酸氧化铬(CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)溶液进行溶样。硫酸氧化铬溶液具有强的氧化能力以及弱酸性,能够在尽可能地避免碎屑物质中的 Re 和 Os 加入的同时,保证样

品有机质中 Re 和 Os 的完全溶解。相比于逆王水溶样,该方法获得了与独居石 U-Pb 测年更为一致的黑色页岩的 Re-Os 等时线年龄。但是,CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>试剂也存在一定的缺陷,即试剂本身 Re-Os 本底很高。针对试剂中的 Os 元素,可以通过 100 ℃ 加热,并吹入干净的 N<sub>2</sub>,利用 N<sub>2</sub>带出溶剂中溶解的氧化态的 Os<sup>[19,34]</sup>。对于试剂中的 Re 的纯化,目前国内外尚无特别有效的办法,刘华等<sup>[36]</sup>利用 AG1×8 阴离子树脂对 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>试剂中的 Re 进行去除,但阴离子树脂法不能对 CrO<sub>3</sub>进行纯化。富有机质沉积岩样品,尤其是黑色页岩样品,Re 的元素丰度明显高于 Os 的元素丰度,因此,相比于逆王水溶样,CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>试剂中相对较高的 Re 本底,对于样品的 Re-Os 元素和同位素组成数据影响可忽略不计。目前,对于黑色岩系的 Re-Os 同位素分析,大多采用 CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶样。

尽管 Re 和 Os 在原油和沥青中的赋存形式复杂,但是相对于硫化物和富有机质沉积岩等样品,此类样品具有容易消解且消解产物杂质较少的特点。目前国内外相关研究团队多采用 Carius 管逆王水溶样方法,对原油及其沥青质组分、油砂矿和沥青等开展 Re-Os 同位素分析,获得了烃类生成、运移、硫酸盐热化学反应以及原油热裂解生气等一系列绝对年龄<sup>[6,8-10]</sup>。然而,受困于样品 Re-Os 丰度低这一天然劣势,获得的原油或沥青的 Re-Os 元素和同位素组成数据精度普遍不高。目前对于原油及其相关组分等低丰度分析对象而言,提高分析测试精度最直接的办法是通过增加样品分析量,来增加质谱信号强度以提高数据精度。然而,有机质消解过程在封闭体系下产生的 CO<sub>2</sub>等气体,限制了目前常用的卡洛斯管的样品用量上限(约为 150 mg)<sup>[7]</sup>。

针对这一现象,GEORGIEV 等<sup>[16]</sup>在开展单一原油以及原油相关组分(沥青质+马青烯)的 Re-Os 同位素分析时,提出采用高压灰化炉(HPA-S)进行消解。该方法可以将富有机质样品(全油、沥青

表 1 国内外 Re-Os 实验室常用溶样方法比较

Table 1 Comparison of commonly used sample digestion methods for Re-Os isotopic analysis

溶样方法	优点	缺点/局限性
酸溶法(HBr, HCl-乙醇)	可避免产生挥发性的 OsO <sub>4</sub> , 本底低	样品溶解不完全, 回收率低
碱熔法	可完全溶解难熔相	实验本底高, 消解过程中难达到同位素交换平衡
硫化镍火试金法	溶样量大, 可有效避免 Os 的“块金效应”	Re 的数据可信度较低, Os 本底高, 溶样过程中存在 Os 的损失
Carius 管溶样法	密闭体系, 样品近完全溶解, 易达到同位素交换平衡, 本底低	对于一些难溶矿物不能完全溶解, 易爆炸
高温高压反应釜法	完全、快速消解样品, 本底低, 安全性高	实验装置较为昂贵, 溶样管重复利用

注:表中数据据文献<sup>[29-35]</sup>整理。

质组分、马青烯等)用量上限提升至 450 mg。与 Carius 管溶样方法相似,高温高压反应釜法(HPA-S)同样采用强氧化性的酸溶解样品,溶样压力和温度分别可以高达  $1.3 \times 10^7$  Pa 和  $320\text{ }^\circ\text{C}$  [16,33]。该方法在有效缩短溶样时间(2~3 h)的同时,提高了原油样品 Re-Os 同位素分析的测试精度,为针对单一原油样品开展 Re-Os 同位素定年提供了可能。此外,这一溶样方法对于探索 Re-Os 在原油中的赋存形式以及开展相关地质样品的加水热模拟实验等具有重要意义。但其设备价格相对昂贵,溶样成本较高,溶样管重复使用,目前在富有机质样品消解领域尚未得到大范围的推广应用。

## 2.2 Re-Os 的化学分离和纯化流程

对于含油气系统的富有机质样品,选择正确的方法进行消解并在与稀释剂达到同位素交换平衡后,就可以进行后续的 Re-Os 的化学分离和纯化操作。目前国内外各大实验室建立的适用于含油气系

统富有机质样品 Re-Os 的化学分离和纯化流程基本相同,绝大多数实验室均采用  $\text{CCl}_4$  或氯仿萃取法分离 Re 与 Os,Os 的二次纯化采用微蒸馏的方式,Re 的纯化多采用阴离子交换树脂的方法 [32,37-41] (图 3)。具体步骤和注意事项可概括如下:

有机溶剂萃取法的原理是利用  $\text{OsO}_4$  易溶于有机溶剂的特性,具体操作是通过向消解完样品的逆王水溶液或者硫酸氧化铬溶液中加入一定量(3 mL)的  $\text{CCl}_4$  或  $\text{CHCl}_3$  等有机溶剂,萃取出溶液中的 Os,重复萃取三次以保证 Os 的回收率,从而实现 Os 与 Re 以及样品基体元素的分离;然后采用 4 mL HBr 反萃 Os,萃取后的氧化态 Os 溶解在 HBr 中加热过夜,氧化态的 Os 被还原成稳定的  $[\text{OsBrO}_6]^{2-}$ 。相比于  $\text{CHCl}_3$ ,非极性的  $\text{CCl}_4$  可以更大程度地萃取溶液中非极性的  $\text{OsO}_4$ ,回收效率更高。 $\text{CCl}_4$  或  $\text{CHCl}_3$  等有机溶剂萃取出的 Os 中通常混杂有少量其他元素,后续质谱测试时会对数据的

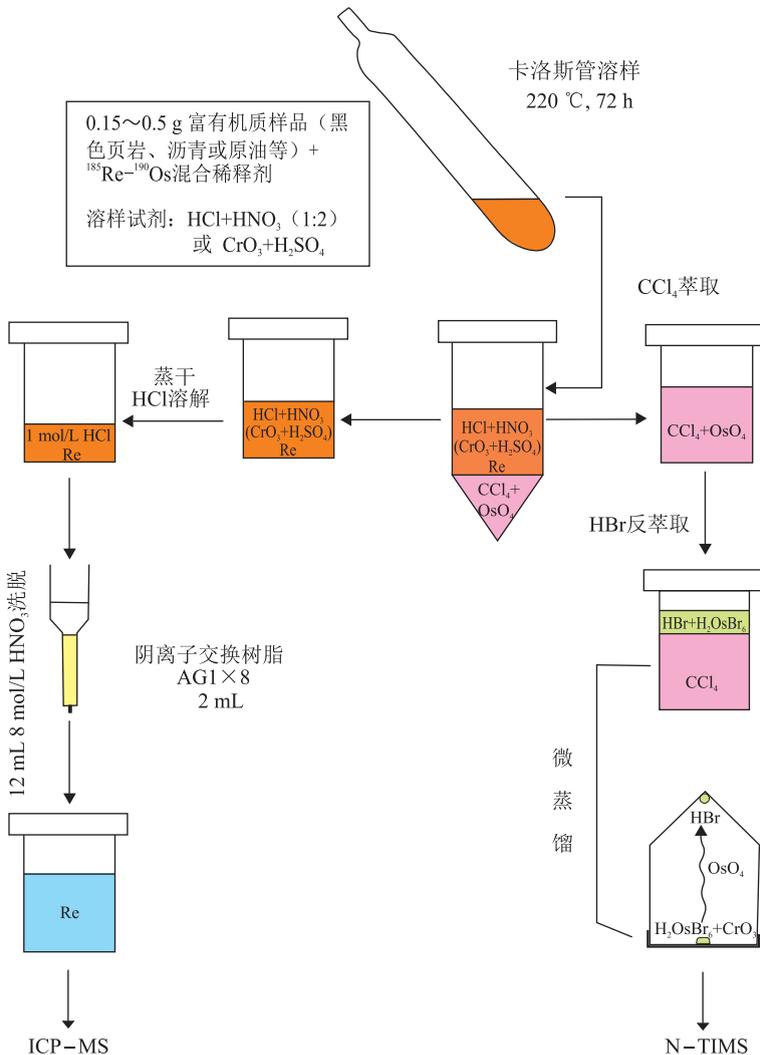


图 3 富有机质样品 Re-Os 同位素分析完整实验流程

Fig.3 Procedure for determining Re-Os concentrations and isotopic compositions of organic-rich samples

准确性造成一定的影响,因此需要对其进行纯化。目前,国内外各大实验室对于 Os 的纯化大多采用微蒸馏的方式,通过氧化剂将溶解在 HBr 中的  $[\text{OsBrO}_6]^{2-}$  氧化成挥发性的  $\text{OsO}_4$ ,并被位于三角杯尖端顶部的 HBr 再次吸收,完成 Os 的进一步纯化<sup>[38,42]</sup>。该方法的具体操作步骤是将含 Os 的 HBr 溶液蒸干浓缩至 30~50  $\mu\text{L}$ ,转移至 5 mL Teflon PFA 锥形瓶的盖子内部中央,彻底蒸干,冷却后,加约 30  $\mu\text{L}$  8%  $\text{CrO}_3$ -6 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  氧化剂覆盖样品,锥形瓶尖端处预先加 15~20  $\mu\text{L}$  HBr,倒置迅速将锥形瓶盖紧,用铝箔纸将三角杯底部和周围包裹住,露出顶部,以保证底部高温而顶部温度较低,电热板 70  $^\circ\text{C}$  加热 3 h,完成微蒸馏。

Re 的纯化过程相对简单,目前用于 Re 的分离方法主要包括阴离子交换树脂法和丙酮—NaOH 溶剂萃取法两种<sup>[41,43-44]</sup>。HURTIG 等<sup>[45]</sup>提出采用丙酮—NaOH 溶剂萃取加树脂纯化的方式,以期降低基质的影响。相比于丙酮—NaOH 溶剂萃取法,阴离子交换树脂法具有易操作、分离较完全、所用试剂较为简单的优点,但其操作步骤相对较为繁琐。对于富有机质样品,尤其是原油和固体沥青,其消解产物杂质较少,极大程度地避免了阴离子交换树脂出现的上样后离子交换柱容易堵塞的问题。阴离子交换树脂法分离 Re 是目前国内外实验室采用最多的 Re 分离方法。

阴离子交换树脂法纯化 Re 的原理是基于阴离子树脂对  $\text{ReO}_4^-$  具有较强的吸附性,低浓度的酸可以将杂质离子淋滤掉,之后高浓度的酸可以将样品溶液中的 Re 洗脱下来。对于采用逆王水溶样的样品,具体操作步骤可概括为:(1)将萃取后的残液蒸干,加 6 M HCl 溶解样品,再次蒸干,将样品转化为氯化物,然后采用 1 M HCl 溶解样品;(2)将经过 HCl-HNO<sub>3</sub>-Milli-Q 水反复浸泡清洗的 AG1×8(100~200 目)的阴离子树脂装入分离柱,依次用 10 mL Milli-Q 水,10 mL 6 M HNO<sub>3</sub>,10 mL 浓 HNO<sub>3</sub>,2 mL Milli-Q 水,10 mL 浓 HCl,2 mL Milli-Q 水,4 mL 1 M HCl 分别洗柱;(3)用移液枪将溶解在 1 M HCl 中的样品缓慢加入柱内;(4)用 5 mL 1 M HCl 和 4 mL 0.8 M HNO<sub>3</sub> 淋洗出杂质,最后用 12 mL 6 M HNO<sub>3</sub> 溶液洗脱 Re。如有必要,经过阴离子交换树脂纯化的 Re,可进一步通过 0.25 mL 的阴离子树脂分离柱进行二次纯化<sup>[41]</sup>。对于采用铬酸试剂溶样的黑色页岩样品,铬酸试剂中大量的  $\text{Cr}^{6+}$  会强烈吸附在阴离子树脂上,从而影响 Re 在阴离子树脂上的吸附,因此,样品在上样前,

需加入一定量的乙醇(优级纯)或过氧化氢将  $\text{Cr}^{6+}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ ,以保证纯化过程的有效性。相比于过氧化氢,乙醇试剂还原效果更快更好,且反应较为平缓,可以有效避免样品的交叉污染。

### 3 实验室空白本底

对低 Re-Os 含量的富有机质样品开展同位素测试时,全流程空白本底,尤其是 Os 空白对数据有效性的影响至关重要。MOSER 等<sup>[46]</sup>拟合了在给定全流程 Os 空白条件下,样品的 Os 含量对 Os 同位素比值测定造成的影响,发现样品中 Os 含量越低,测试所得到数据的不确定性呈指数增长。此外,这些低含量的样品 Os 数据的准确度,还跟空白值均值的变化程度有关<sup>[47]</sup>。因此,在测试低含量的富有机质样品的 Re-Os 同位素体系时,应尽可能降低和稳定全流程测试本底。作者对目前国内开展富有机质样品 Re-Os 同位素分析的几大实验室近几年的 Re-Os 化学全流程空白进行了调研,发现尽管各实验室可能采用不同的溶样方式,其全流程 Re 本底值和 Os 本底值基本均小于 20 pg 和 1 pg<sup>[16-17,21,41,48-51]</sup>(表 2)。

全流程测试空白本底主要来自于化学过程中用到的各种酸和有机试剂(如 HNO<sub>3</sub>、HCl、HBr、CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、*n*C<sub>7</sub>等)、阴离子树脂(AG1×8)以及重复利用的 PFA 器皿和 Carius 管等<sup>[47]</sup>。基于在超净实验室内对不同类型的富有机质样品开展 Re-Os 同位素分析的全过程,笔者从 4 个方面总结了降低实验室本底的有效措施,以保证测试数据的准确性。(1)在用于化学流程之前,所有的实验用水均采用 Milli-Q 高纯制水机进行制取(电阻率大于 18 M $\Omega$ ·cm),所有的待用酸(HNO<sub>3</sub>、HCl 等)均应在超净实验室内经过亚沸蒸馏纯化装置进一步纯化,以尽可能降低酸本底。亚沸蒸馏纯化可以有效地降低硝酸中的 Re 含量,但对硝酸中 Os 元素作用不大(一般以挥发性的  $\text{OsO}_4$  形式存在)。目前各实验室多通过在硝酸中加入一定量的过氧化氢试剂 [ $\varphi(\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HNO}_3) = 0.24 : 1$ ],持续加热从而使硝酸中的  $\text{OsO}_4$  挥发出去<sup>[52]</sup>。(2)Re-Os 化学分离过程中需要使用大量的 PFA 器皿,目前国内实验室多采用反复清洗的 PFA 溶样瓶来开展样品的 Re-Os 同位素分析。处理过高含量样品的 PFA 器皿在用于低含量尤其是极低含量的轻质油等样品的化学前处理时,由于 Os 具有非常强的“记忆效应”,可能导致全流程 Os 空白本底变高,测试数据作废。针对上述现象,作者建议对高 Re-Os 丰度

表 2 近几年国内外主要 Re-Os 实验室全流程 Re-Os 本底水平对比

Table 2 Total analytical blanks of major Re-Os laboratories reported recently

Re-Os 同位素实验室	溶样方法	Re 本底水平/pg	Os 本底水平/pg	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	数据来源
科罗拉多州立大学	HPA-S 逆王水溶样	16.3±16.2	0.102±0.066	0.53±0.31	[16]
	Carius 管逆王水溶样	3.7±4.7	0.34±0.226	0.251±0.02	[16]
	HPA-S 硝酸溶样	0.98±0.18	0.167±0.024	0.31±0.04	[16]
杜伦大学	Carius 管逆王水溶样	1.63±0.67	0.065±0.013	0.23±0.02	[17]
	Carius 管硫酸氧化铬溶样	16.8±0.4	0.4±0.1	0.25±0.21	[21]
中科院地质与地球物理研究所	Carius 管逆王水溶样	7±0.62	0.25±0.12		[41]
中科院广州地球化学研究所	Carius 管逆王水溶样	8.8±3.2	0.28±0.2	0.259±0.038	[48]
	Carius 管硫酸氧化铬溶样	0.75±0.32	0.33±0.29	0.206±0.025	[50]
	Carius 管 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HNO <sub>3</sub> 溶样	8±3	0.8±0.2	0.128 9±0.004 8	[50]
国家地质实验测试中心	Carius 管 HNO <sub>3</sub> -HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶样	2	0.1		[49]
科廷大学	Carius 管逆王水溶样	17	0.54	0.137 ± 0.028	[51]

和低 Re-Os 丰度的地质样品,采取不同的 PFA 器皿进行样品的化学前处理,互不干扰。此外对于用于开展低含量地质样品化学前处理的 PFA 器皿,在用 Milli-Q 水和 50%王水 [ $\varphi(\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O})=1:1:1$ ] 反复加热清洗后,可以在 PFA 器皿中加入 1/3 杯浓氢溴酸,140 °C 加热过夜(12 h 以上),以最大可能地降低反复使用的 PFA 器皿的 Os 本底。(3)对于全流程 Re 空白本底而言,阴离子交换树脂(AG1×8)具有较高的 Re 本底,使用前需用高浓度的硝酸和盐酸以及 Milli-Q 高纯水对其进行反复清洗。对于采用 CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 试剂进行溶解的黑色页岩样品,全流程 Re 本底主要来自于铬酸试剂本身,使用前应对铬酸试剂的 Re 本底进行单独测试。(4)国内外实验室对于地质样品开展 Re-Os 同位素分析多采用地质样品+标样+空白的模式,因此空白样品的本底值除了来自实验过程中所用的相关试剂、阴离子树脂以及器皿外,化学操作过程中地质样品之间的交叉污染,也会导致实际操作过程中空白样品的本底值偏高,在开展低含量样品的 Re-Os 同位素体系分析时,相关实验人员应提前熟练掌握具体操作流程。

#### 4 富有机质样品 Re-Os 同位素参考标样

在同位素地球化学分析中,参考标样在监测实验室分析测试方法流程、检验数据质量以及开展实验室间数据对比等方面发挥着不可替代的作用。用于 Re-Os 同位素体系分析的参考标样,必须满足其 Re-Os 同位素组成均一这一必要条件。目前国际上多采用上地幔岩石样品 UB-N(蛇纹石化橄榄岩,CRPG)作为基性—超基性岩石 Re-Os 同位素分析的参考标样,其测定的 Re 和 Os 含量分别

为(0.209 5±0.004 0) ng/g 和(3.85±0.13) ng/g, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值为 0.127 8±0.000 2<sup>[53]</sup>。由于同位素分析中最好采用基质匹配原则,Os 含量较高的超基性岩石标样 UB-N,不适合作为较低含量的含油气系统富有机质样品的 Re-Os 同位素分析中的参考标样<sup>[47]</sup>。

近几年,多位研究人员分别采用不同的溶样方式和测样方法,对 NIST8505 原油样品(委内瑞拉原油,V 元素丰度标样)进行了 Re-Os 同位素分析,获得了一系列元素丰度和同位素组成数据<sup>[16-17,28,35,45,54-55]</sup>。LIU 等<sup>[28]</sup>通过卡洛斯管逆王水溶样—同位素稀释—负热表面电离质谱方法(N-TIMS)对 NIST8505 原油及其沥青质组分开展了多次元素和同位素组成测试,得到了符合正态分布的 Re-Os 元素丰度和同位素比值数据,其相对标准偏差较 SEN 等<sup>[35]</sup>通过 HPA-S 硝酸溶样—同位素稀释—多接收电感耦合等离子质谱方法(MC-ICP-MS)获得的数据偏低。其测定的原油样品的 Re 和 Os 含量分别为(1.98±0.07) ng/g 和(25.0±1.1) pg/g, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值分别为 452±6 和 1.51±0.01(图 4)。此外,作者还采用正庚烷试剂对原油进行族组分分离,并将分离出 NIST8505 原油的沥青质(固体)研磨成粉末并充分混合,其测定的沥青质组分的 Re 和 Os 含量分别为(16.52±0.10) ng/g 和(166.0±0.9) pg/g, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值分别为 574±3 和 1.64±0.01。作者首次提出 NIST8505 原油样品及其分离的沥青质组分可以用作原油样品 Re-Os 同位素测试的参考标样。

HURTIG 等<sup>[45,54]</sup>通过 HPA-S 硝酸溶样—同位素稀释—负热表面电离质谱方法,同样对 NIST8505

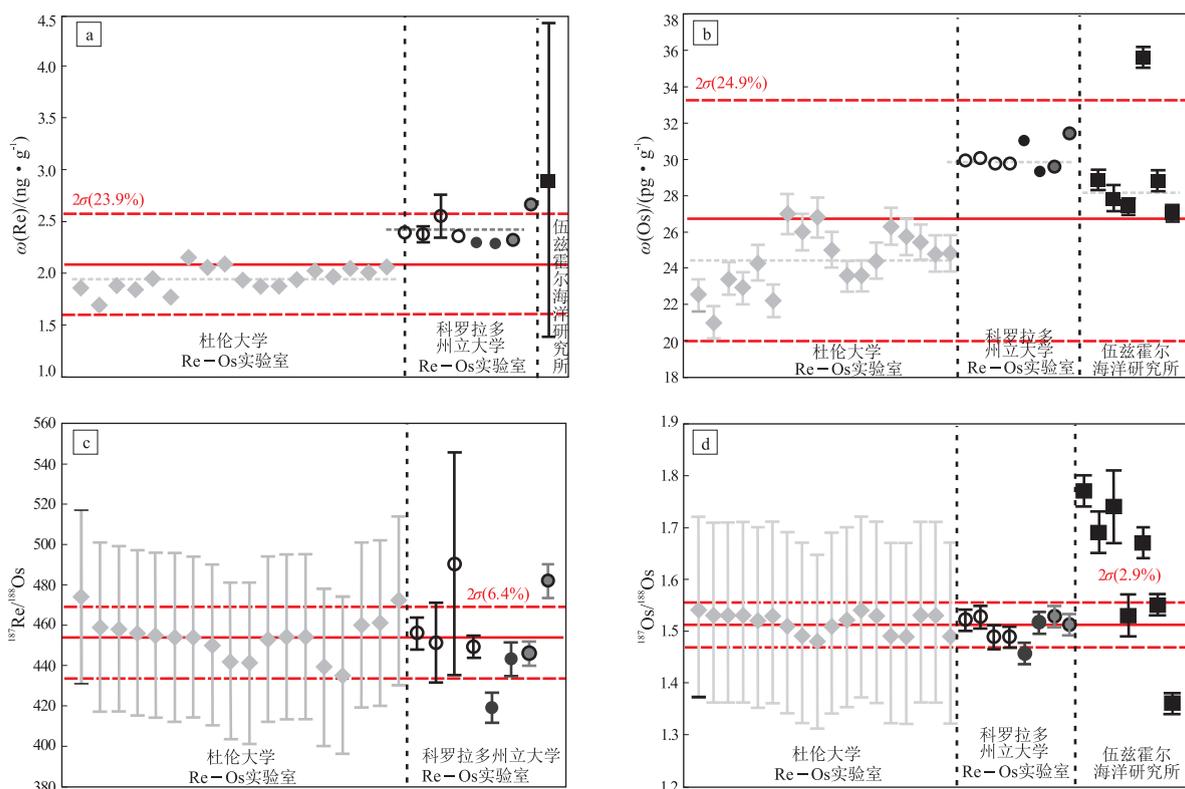


图4 不同实验测定的 NIST8505 原油标样的 Re 含量(a)、Os 含量(b),  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  (c) 和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值(d)  
图 a 和图 b 中灰色虚线为不同实验室测定数据的平均值;图中红色实线为实验室间平均值,红色虚线表示其各自的  $2\sigma$  标准偏差  
原始数据引自文献 [16,28,35,45,54-55]。

Fig.4 Concentrations of Re (a) and Os (b) and isotopic compositions (c-d) of crude oil standard sample NIST8505 analyzed by three different laboratories

原油样品的 Re-Os 元素丰度和同位素组成开展了一系列测试。其测定的 Re 和 Os 含量分别为  $(2.43 \pm 0.15)$  ng/g 和  $(30.0 \pm 0.7)$  pg/g,  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值分别为  $461 \pm 20$  和  $1.515 \pm 0.015$ 。综合分析不同实验室测定的 NIST8505 原油元素和同位素组成数据发现:尽管 HURTIG 等<sup>[54]</sup>测定的 NIST8505 原油的 Re-Os 元素丰度整体高于 LIU 等<sup>[28]</sup>对 NIST8505 原油的多次测量值,但二人对于 NIST8505 原油的  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  比值获得了误差范围内较为一致的测量结果(图4)。基于此,HURTIG 等<sup>[54]</sup>同样认为 NIST8505 原油可以作为 Re-Os 同位素组成 ( $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  和  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ) 的参考物质。不同实验室测定的 NIST8505 原油 Re-Os 丰度值差异可能是源于样品自身元素丰度的非均质性或是实验室间不同的样品前处理方式造成的元素回收率差异,NIST8505 原油是否可以作为 Re-Os 丰度的参考物质有待商榷。NIST8505 原油参考标样的提出,不仅可以用于进一步优化富有机质样品的 Re-Os 同位素分析技术方法、控制低含量样品数据质量以及开展不同实验室之间样品数据对比,NIST8505 原油还可以用作

开展油水接触实验、热解实验、人工模拟 TSR 作用实验的主要样品,以进一步探索原油的 Re-Os 同位素体系的行为特征。

## 5 结论

(1) Re 和 Os 具有亲有机质的特性,使其可以在缺氧环境下沉积的富含有机质岩石及其衍生产物原油和沥青中富集。以富有机质沉积岩、原油和沥青为实验对象,开展 Re-Os 同位素分析测试,在确定含油气系统的烃源岩沉积年龄、烃类生成、运移、后期调整改造年龄(古油藏热裂解、硫酸盐热还原作用等)以及油源示踪方面都取得了一系列成果,展现了巨大的应用前景。

(2) 测年样品的筛选是获得理想的 Re-Os 同位素数据的重要环节,也是后续开展化学处理、质谱测试的基础。要想构建理想的 Re-Os 等时线年龄,用于测年的富有机质样品应最大程度地满足同源、同期、同位素体系封闭以及 Re/Os 比值分散 4 个条件。相比于富有机质沉积岩,原油和沥青样品中 Re-Os 元素赋存机制及其地球化学行为更为复杂,基于单一油样不同组分的 Re-Os 同位素组

成开展原油 Re-Os 同位素年代学研究, 仍需更多实际地质样品的支持。

(3) 在选择合适的富有机质样品用于定年的前提下, 样品的同位素测试精度直接决定了 Re-Os 同位素定年的精确度, 从而进一步影响 Re-Os 同位素测年方法在确定含油气系统地质事件绝对年龄领域的应用前景。实验人员在实际操作中, 应针对不同的分析测试对象, 采取合适的样品溶解技术以及化学分离纯化流程, 尽可能降低实验流程空白对低含量样品的影响。此外, 还可选择 NIST8505 原油样品作为富有机质样品同位素组成的国际参考标样, 来监控实验室数据质量, 以更好地开展含油气系统富有机质样品的 Re-Os 定年工作, 服务于油气勘探活动。

#### 参考文献:

- [1] CHILINGARIAN G V, GUREVICH A E. The petroleum system: from source to trap [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996, 14(3/4): 258-260.
- [2] PARNELL J. Dating and duration of fluid flow and fluid-rock interaction [M]. London: Geological Society Special Publication, 1998.
- [3] 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 Wenhui, WANG Jie, TAO Cheng, et al. The geochronology of petroleum accumulation of China marine sequence [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(2): 199-209.
- [4] 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 Huajian, ZHANG Shuichang, WANG Xiaomei. How to achieve the precise dating of hydrocarbon accumulation [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(2): 210-217.
- [5] COHEN A S, COE A L, BARTLETT J M, et al. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, 167(3/4): 159-173.
- [6] SELBY D, CREASER R A. Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using Rhenium-Osmium isotopes [J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1293-1295.
- [7] 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.
- [8] FINLAY A J, SELBY D, OSBORNE M J. Re-Os geochronology and fingerprinting of United Kingdom Atlantic margin oil: temporal implications for regional petroleum systems [J]. *Geology*, 2011, 39(5): 475-478.
- [9] 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.
- [10] GE Xiang, SHEN Chuanbo, 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.
- [11] 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.
- [12] LIU Junjie, 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.
- [13] 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 Zhen, WANG Xuance, LIU Keyu, et al. Rhenium-Osmium geochronology in dating petroleum systems: progress and challenges [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38(3): 297-306.
- [14] 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 Chuanbo, GE Xiang, BAI Xiujian. Re-Os geochronology constraints on the Neoproterozoic-Cambrian hydrocarbon accumulation in the Sichuan Basin [J]. *Editorial Committee of Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2019, 44(3): 713-726.
- [15] 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 Hua, 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.
- [16] 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.
- [17] LIU Junjie, SELBY D, ZHOU Honggang, 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.
- [18] HANNAH J L, BEKKER A, STEIN H J, et al. Primitive Os and 2316 Ma age for marine shale: implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 225(1/2): 43-52.
- [19] KENDALL S B, CREASER R A, ROSS G M, et al. Constraints on the timing of Marinoan "Snowball Earth" glaciation by <sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in western Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 222(3/4): 729-740.
- [20] SELBY D, CREASER R A, DEWING K, et al. Evaluation of bitumen as a <sup>187</sup>Re-<sup>187</sup>Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: a test case from the Polar MVT deposit, Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 1-15.

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] PEUCKER-EHRENBRINK B, HANNIGAN R. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements [J]. *Geology*, 2000, 28(5): 475-478.
- [25] RAVIZZA G, TUREKIAN K K, HAY B J. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(12): 3741-3752.
- [26] 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*, 2011, 31(4): 87-93.
- SHEN Chuanbo, SELBY D, MEI Lianfu, 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.
- [27] GE Xiang, SHEN Chuanbo, 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.
- [28] LIU Junjie, SELBY D. A matrix-matched reference material for validating petroleum Re-Os measurements [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(1): 97-113.
- [29] WALKER R J. Low-blank chemical separation of rhenium and osmium from gram quantities of silicate rock for measurement by resonance ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(11): 1231-1234.
- [30] MORGAN J W, WALKER R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 222(1): 291-300.
- [31] HOFFMAN E L, NALDRETT A J, VAN LOON J C, et al. The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1978, 102: 157-166.
- [32] SHIREY S B, WALKER R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(13): 2136-2141.
- [33] MEISEL T, MOSER J, FELLNER N, et al. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. *Analyst*, 2001, 126(3): 322-328.
- [34] SELBY D, CREASER R A. Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(3/4): 225-240.
- [35] 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  $\text{OsO}_4$  into a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6): 2982-2988.
- [36] 刘华, 屈文俊, 王英滨, 等. 用三氧化铬-硫酸溶剂对黑色页岩铼-钨定年方法初探 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27(4): 245-249.
- LIU Hua, QU Wenjun, WANG Yingbin, et al. Primary study on Re-Os isotopic dating of black shale using  $\text{CrO}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ -carius tube-inductively coupled plasma mass spectrometry system [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(4): 245-249.
- [37] CREASER R A, PAPANASTASSIOU D A, WASSERBURG G J, et al. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(1): 397-401.
- [38] BIRCK J L, BARMAN M R, CAPMAS F. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples [J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21(1): 19-27.
- [39] SELBY D, CREASER R A. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia, Canada [J]. *Economic Geology*, 2001, 96(1): 197-204.
- [40] ZIMMERMAN A, STEIN H J, MORGAN J W, et al. Re-Os geochronology of the El Salvador porphyry Cu-Mo deposit, Chile: tracking analytical improvements in accuracy and precision over the past decade [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 131: 13-32.
- [41] CHU Zhuyin, YAN Yan, CHEN Zhi, et al. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(2): 151-169.
- [42] REISBERG L, MEISEL T. The Re-Os isotopic system: a review of analytical techniques [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2002, 26(3): 249-267.
- [43] 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28(3): 288-304.
- DU Andao, QU Wenjun, LI Chao, et al. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(3): 288-304.
- [44] GEORGIEV S V, ZIMMERMAN A, YANG Gang, et al. Comparison of chemical procedures for Re-isotopic measurements by N-NTIMS [J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 151-161.
- [45] 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.
- [46] MOSER J, WEGSCHEIDER W, MEISEL T, et al. An uncertainty budget for trace analysis by isotope-dilution ICP-MS with proper consideration of correlation [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377(1): 97-110.
- [47] MEISEL T, HORAN M F. Analytical methods for the highly siderophile elements [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2016, 81(1): 89-106.

- terization of sandstone NMR  $T_2$  spectrum[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(3): 382-391.
- [16] 周尚文, 刘洪林, 闫刚, 等. 中国南方海相页岩储层可动流体及  $T_2$  截止值核磁共振研究[J]. 石油与天然气地质, 2016, 37(4): 612-616.
- ZHOU Shangwen, LIU Honglin, YAN gang, et al. NMR research of movable fluid and  $T_2$  cutoff of marine shale in South China[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(4): 612-616.
- [17] 万文胜, 杜军社, 佟国彰, 等. 用毛细管压力曲线确定储集层孔隙喉道半径下限[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(1): 104-106.
- WAN Wensheng, DU Junshe, TONG Guozhang, et al. Application of capillary pressure to determination of cut-off pore-throat radius in reservoirs [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2006, 27(1): 104-106.
- [18] 李天降, 李子丰, 赵彦超, 等. 核磁共振与压汞法的孔隙结构一致性研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(10): 57-59.
- LI Tianjiang, LI Zifeng, ZHAO Yanchao, et al. Consistency of pore structures between NMR and mercury intrusion method[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(10): 57-59.
- [19] 肖佃师, 卢双舫, 陆正元, 等. 联合核磁共振和恒速压汞方法测定致密砂岩孔隙结构[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(6): 961-970.
- XIAO Dianshi, LU Shuangfang, LU Zhengyuan, et al. Combining nuclear magnetic resonance and rate-controlled porosimetry to probe the pore-throat structure of tight sandstones[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(6): 961-970.
- [20] 张诗青, 戴诗华, 张晓亮, 等. 核磁共振与半渗透隔板结合确定毛细管压力实验[J]. 新疆石油地质, 2010, 31(6): 647-648.
- ZHANG Shiqing, DAI Shihua, ZHANG Xiaoliang, et al. Experiment on capillary pressure determination with MNR and semi-permeable plate[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2010, 31(6): 647-648.
- [21] 李海波, 朱巨义, 郭和坤. 核磁共振  $T_2$  谱换算孔隙半径分布方法研究[J]. 波谱学杂志, 2008, 25(2): 273-280.
- LI Haibo, ZHU Juyi, GUO Hekun. Methods for calculating pore radius distribution in rock from NMR  $T_2$  spectra [J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2008, 25(2): 273-280.
- [22] 彭川, 何宗斌, 张宫. 核磁共振  $T_2$  弛豫仿真软件研发及在岩心核磁实验中的应用[J]. 计算机应用与软件, 2019, 36(3): 282-286.
- PENG Chuan, HE Zongbin, ZHANG Gong. Development of NMR  $T_2$  relaxation simulation software and its application in core NMR experiment [J]. Computer Applications and Software, 2019, 36(3): 282-286.
- [23] 李鹏举, 葛成, 孙国平, 等. 基于奇异值分解的核磁共振测井  $T_2$  谱反演方法的改进[J]. 测井技术, 2010, 34(3): 215-218.
- LI Pengju, GE Cheng, SUN Guoping, et al. Improvement of  $T_2$  spectrum inversion method with singular value decomposition from NMR data[J]. Well Logging Technology, 2010, 34(3): 215-218.
- [24] STRALEY C, MORRISS C E, KENYON W E. NMR in partially saturated rocks: laboratory insights on free fluid index and comparison with borehole logs [C]// Paper CC Presented at SPWLA 32nd Annual Logging Symposium. [S.l.]: Society of Petrophysicists and Well-log Analysts, 1991: 25.

(编辑 韩 戎)

(上接第 523 页)

- [48] LI Jie, JIANG Xiaoying, Xu Jifeng, et al. Determination of platinum-group elements and Re-Os isotopes using ID-ICP-MS and N-TIMS from a single digestion after two-stage column separation [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2014, 38(1): 37-50.
- [49] 李超, 裴浩翔, 王登红, 等. 山东孔辛头铜铅矿成矿时代及物质来源: 来自黄铜矿、辉钼矿 Re-Os 同位素证据[J]. 地质学报, 2016, 90(2): 240-249.
- LI Chao, PEI Haoxiang, WANG Denghong, et al. Age and source constraints for Kongxintou Copper-Molybdenum deposit Shandong from Re-Os isotope in Molybdenite and Chalcopyrite[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(2): 240-249.
- [50] YIN Lu, LI Jie, TIAN Hui, et al. Rhenium-osmium and molybdenum isotope systematics of black shales from the Lower Cambrian Niutitang Formation, SW China: evidence of a well oxygenated ocean at ca. 520 Ma[J]. Chemical Geology, 2018, 499: 26-42.
- [51] BARROTE V, TESSALINA S, McNAUGHTON N, et al. 4D history of the nimbus VHMS ore deposit in the Yilgarn Craton, western Australia [J]. Precambrian Research, 2020, 337.
- [52] YANG Gang, ZIMMERMAN A, STEIN H, et al. Pretreatment of nitric acid with hydrogen peroxide reduces total procedural Os blank to femtogram levels [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(14): 7017-7021.
- [53] MEISEL T, REISBERG L, MOSER J, et al. Re-Os systematics of UB-N, a serpentinized peridotite reference material [J]. Chemical Geology, 2003, 201(1/2): 161-179.
- [54] 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.
- [55] 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.

(编辑 徐文明)