



最小含氧带和硫化环境控制14亿年前有机质生烃能力

王晓梅, 张水昌*, 何坤, 王华建, 米敬奎, 苏劲, 叶云涛

中国石油勘探开发研究院, 中国石油集团公司油气地球化学重点实验室, 北京 100083

* 联系人, E-mail: sczhang@petrochina.com.cn

2020-07-09 收稿, 2020-10-09 修回, 2020-10-10 接受, 2020-10-12 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFC0603101)、国家重大科技专项(2016ZX05004001)、中国科学院A类战略性先导科技专项(XDA14010101)和国家自然科学基金(41530317)资助

摘要 显生宙沉积有机质富集和生烃潜力受控于初级生产力和保存环境, 但元古宙以原核生物为主的广泛厌氧环境对烃源岩发育的控制作用并不清楚. 中国华北燕辽盆地中元古界下马岭组发育一套厚达250 m的富有机质烃源岩, 主要形成于硫化厌氧和最小含氧带(oxygen minimum zone, OMZ)水体环境, 沉积时限约为1400~1360 Ma. 选择有代表性的两类黑色页岩样品开展了黄金管热模拟实验, 结果表明, 14亿年前富有机质页岩的生油气潜力与显生宙优质烃源岩相当, 且明显受控于沉积时的海洋水体环境; 硫化厌氧环境的沉积有机质, 虽丰度略低(TOC 5%), 但生油能力明显高于OMZ环境下的沉积有机质(TOC达12%); 两类沉积环境有机质的生烃能力却相反. 这说明, 厌氧环境不但有利于有机质富集, 同时保存了对生油更加有效的富氢脂肪结构; 尽管OMZ海洋初级生产力很高, 在底层水有氧环境下也能够沉积高丰度的有机碳, 但氧化作用使其生油潜力明显降低. 研究证实, 中元古代海洋环境的动态演化对沉积有机质的母源构成、生烃潜力和产物组成具有重要影响, 为深入了解并探索中新元古界的烃源岩发育机制和油气资源潜力提供了一个重要窗口.

关键词 烃源岩, 原核生物, 厌氧环境, 有氧环境, 生油气潜力, 降解作用

烃源岩是油气生成的核心地质要素, 其发育受控于初级生产力和有机质保存环境. 过去30年来, 普遍的观点认为, 闭塞盆地或陆缘海盆的深部缺氧、上升洋流带内的OMZ(oxygen minimum zone)等环境有利于有机质保存和烃源岩发育. 保存模式(如深部水体缺氧的黑海)和生产模式(如上升洋流活跃的南美秘鲁大陆架和西南非大陆架)成为众所周知的两种最重要的烃源岩发育模式. 前者强调沉积或底层水环境的缺氧^[1,2], 后者强调高的有机质生产力^[3,4]. 有学者认为, 高有机质生产率与富有机碳沉积层之间有着更多、更强的关联性证据^[5]. 即对于烃源岩发育而言, 表层水的高有机生产力比底层水的缺氧环境更重要; 只要有有机生产力足够

高, 在含氧的底层水环境也能形成烃源岩. 显生宙烃源岩的有机质类型, 既有在缺氧环境下富集的I和II型倾油有机质, 也有在弱氧化环境下富集的III型倾气有机质. 这些烃源岩的有机质丰度(TOC)可能都很高, 似乎指示水体环境并不是烃源岩发育和油气生成的决定性因素.

然而, 更精细的研究显示, 当初级生产力相对稳定时, 底部水体的氧化还原条件是决定有机质富集程度和氢指数(hydrogen index, HI, 常用于评价有机质保存状态和生油气潜力)高低, 进而决定生烃潜力大小的关键因素. 孢粉学和有机地球化学分析表明, 陆相有机质对所有沉积物类型的贡献有限, 而HI的差异受控于氧

引用格式: 王晓梅, 张水昌, 何坤, 等. 最小含氧带和硫化环境控制14亿年前有机质生烃能力. 科学通报, 2021, 66: 3005–3017

Wang X M, Zhang S C, He K, et al. OMZ and euxinic sulfidic environments dominating hydrocarbon generation potential of organic matter 1.4 billion years ago (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3005–3017, doi: [10.1360/TB-2020-0851](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0851)

对有机碳保存的影响。基于低成熟烃源岩的地质实例分析也揭示,高HI与富氢脂肪族有机质一般对应着更缺氧的保存条件,而HI较低的有机质,其保存环境普遍较差^[6]。如白垩纪格陵兰组富有机质层状页岩的HI值较高,而受中-高程度生物扰动的灰质页岩的HI却很低^[7]。这是由于生物扰动使得自由氧能够进入更深层的沉积物,有机质降解程度更高^[7],从而导致TOC和HI更低。俄罗斯伏尔加盆地上侏罗统Kashpir页岩中,高TOC和HI的沉积物主要沉积于持续缺氧环境中,而TOC和HI较低的沉积物很可能都遭受了强的有机质氧化降解^[8]。原北大西洋白垩系沉积物中黑色和绿色泥页岩的交替变化也显示出TOC和HI的动态变化与上层水柱的缺氧程度有关^[9]。黑色页岩中的有机质主要来自海洋生物,生物标志物证据显示水体中存在绿硫细菌(一种在缺氧或厌氧环境下生存的光合作用细菌)^[10],加之氧化环境敏感元素的大量富集,指示黑色页岩沉积时的上层水柱严重缺氧。而与黑色页岩间互遭受严重生物扰动的绿色泥岩,则沉积于底层含氧水体,TOC和HI都很低。因此,在显生宙海洋中,底层水环境的有氧或厌氧影响了有机质的降解或富集,进而控制了烃源岩的形成,也决定着烃源岩的生油气潜力。

对于古老的元古宙海洋,深部水体以缺氧或厌氧硫化为主,氧化水体主要出现在表层或浅水环境,表现出明显的氧化还原分层特征^[11]。表层水体氧化有利于生物繁殖勃发,深部水体缺氧有利于有机质富集。但有机质富集和生烃潜力究竟是受控于表层初级生产力,还是深部海洋环境,抑或两者都有,至今未有定论。主要原因在于缺乏有机质丰度高、成熟度适中、且形成于不同海洋沉积环境的典型烃源岩来进行实例解剖和模拟实验分析。

中国华北燕辽裂陷中元古代下马岭组发育了一套低成熟度、保存完好的富有机质黑色页岩沉积。这套近4000万年沉积的厚达250 m层系,海洋底层水体化学环境出现弱氧化、铁化(富 Fe^{2+})缺氧和硫化(富 H_2S)厌氧的动态变化^[12,13],几乎涵盖了目前已知的中元古代海洋所有水体环境特征^[14,15]。由于长期未遭受深埋和热蚀变改造,有机质热演化程度较低,仍处于低成熟阶段(等效镜质体反射率 $R_o^E \sim 0.6\%$),保留有丰富的原始有机质信息^[12,13],消除了在许多太古宙和元古宙盆地由于热蚀变作用导致的原始生源信息丢失或不足的影响。更为重要的是,元素富集行为和生标组合特征,证实下马岭组部分极富有机质层段(TOC可高达20%)沉积时

的底层水是氧化的^[12,13,16]。这为研究中元古代有机质在不同水体环境下的富集机制和生烃潜力提供了难得的实例。此外,中元古代原核生物在海洋中占据绝对优势,由原核细菌构成的沉积有机质是否具备生成工业规模的油气潜力,对于认识中新元古界油气勘探前景具有重要的科学意义和应用价值。

1 样品与实验

1.1 样品和地质背景

下马岭组下伏地层为铁岭组白云岩,上部与中生代侏罗系地层呈不整合接触,自下而上构成一套完整的海侵-海退层序,中部黑色页岩段被认为形成于浪基面以下(>100 m)的水体环境^[17]。高精度锆石U-Pb年龄和旋回地层学证据显示下马岭组黑色页岩沉积于1400~1360 Ma之间^[18-20]。下马岭组沉积物在颜色和岩性上频繁变化,表现出极强的韵律性特征,被认为与轨道力驱动的气候旋回有关^[20]。

在河北下花园区,下马岭组自上而下分为6个沉积单元(以下以Unit表示)(图1)。其中底部Unit 6为风化壳之上的砂泥岩。Unit 5下部为灰色泥质粉砂岩,上部则为灰绿色泥质粉砂岩,含大量海绿石沉积,发育铁质条带和铁质结核。Unit 4由下部交替出现的红色/绿色泥岩层和上部绿色粉砂岩/砂岩层组成,低TOC和HI的地球化学特征指示有机质发生了强烈的氧化降解^[12]。中部Unit 3间互沉积的硅质岩和薄层黑色页岩的TOC存在<1%~>20%的强烈波动,底层水环境则被认为是弱氧化的,上层水柱则为中间层缺氧的OMZ环境^[12,13]。Unit 2为稳定沉积的黑色页岩,TOC普遍>2%,HI较高,形成于深水缺氧铁化环境,在接近顶部层位,逐渐向硫化环境转变^[12],按照0.66 cm/ka的沉积速率推算^[20],Unit 2沉积时限可达3000万年。Unit 1与Unit 2的界限不太明显,但自70 m深度处,开始出现绿色页岩,指示水体开始变浅,可将该位置定为界限深度。Unit 1下部主体仍为黑色页岩,水体环境延续了Unit 2顶部的缺氧硫化特征,上部开始出现绿色/灰色页岩和黑色页岩的频繁间互沉积。TOC、HI和微量元素等地球化学指标显示底层水氧化和厌氧环境的频繁转换,底层水氧化程度相比于Unit 2开始上升,再向上已可见明显波浪扰动的沉积证据,指示水体深度降至风暴浪基面左右,至顶部发育叠层石灰岩,证实下马岭组沉积后期进入潮坪环境,有机质沉降埋藏基本结束^[12]。

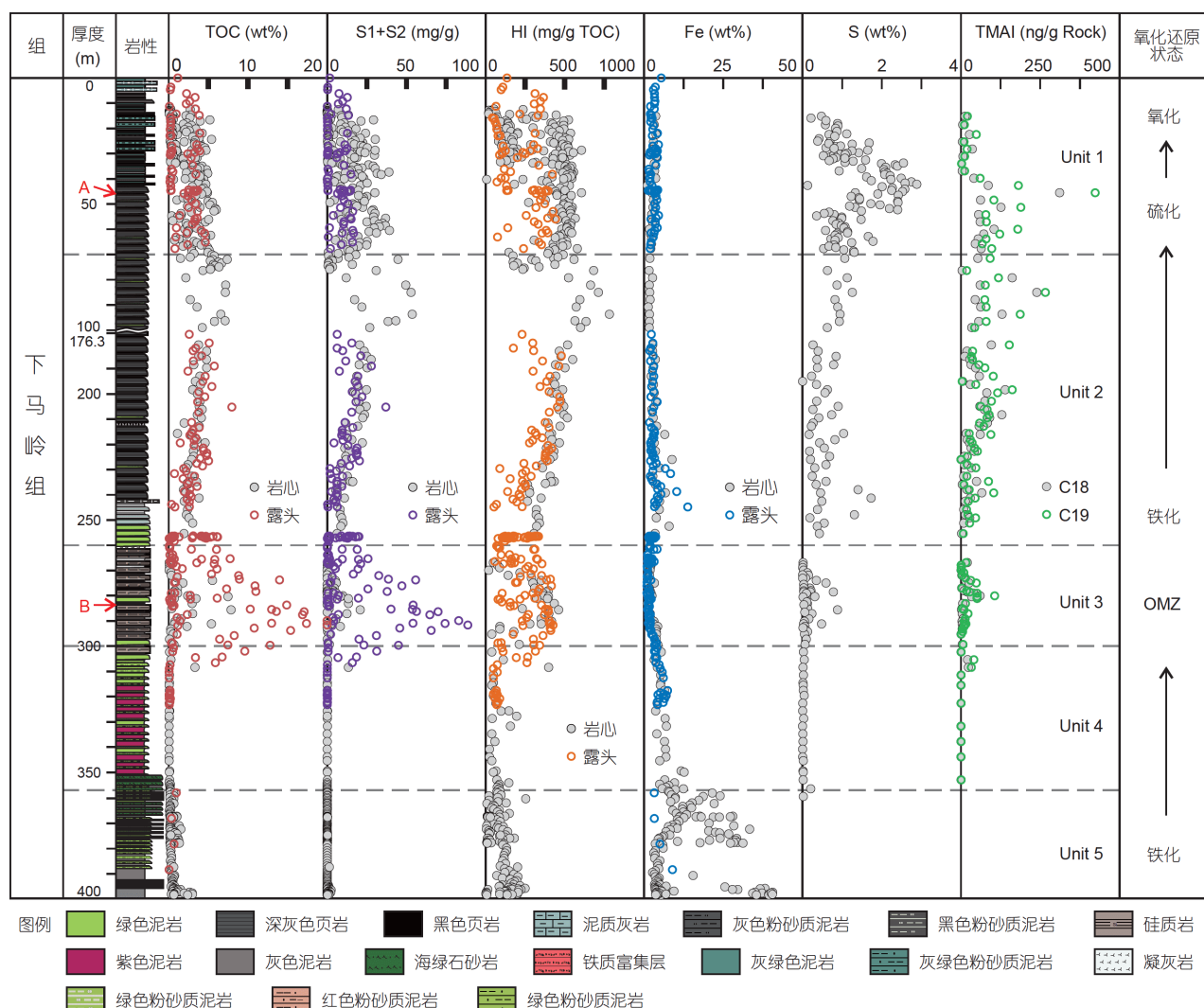


图1 下马岭组岩性、总有机碳(TOC)、热解S₁+S₂、HI综合柱状图. 部分数据引自文献[12]

Figure 1 The comprehensive histogram of lithology, total organic carbon (TOC), pyrolyzed S₁+S₂, hydrogen index (HI) of the Xiamaling Formation. Partial data are collected from Ref. [12]

本研究所用样品采自河北下花园地区的元基1井, 样品A和B分别采自Unit 1的硫化环境沉积段和Unit 3的OMZ环境沉积段(图1).

1.2 干酪根提取和有机地球化学参数分析

将采集的岩石样品经碳化钨研磨盘粉碎至200目后并充分混匀, 以确保样品均一性和同源性, 过程中严格防止污染与混染. 取少量岩石样品进行TOC和岩石热解分析(结果见表1), 绝大多数岩石样品经抽提去除可溶沥青“A”后, 制备成干酪根, 用于热模拟实验. 取少量干酪根进行TOC测定, 以用于计算生烃量. 干酪根和抽提沥青均进行有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)测定, 干酪根进

行有机元素分析. 上述分析内容的具体实验方法在前期研究中已论述^[13,16]. 同时, 对干酪根样品通过KBr压片(干酪根和KBr质量比为1:100)后, 开展FT-IR分析, 数据采集分辨率为 2 cm^{-1} , 实验方法可参考文献[21].

1.3 黄金管热模拟实验

黄金管热模拟实验可以实现未熟烃源岩的人工熟化, 常被用来模拟干酪根的生烃过程^[22-26]. 本研究的生烃模拟实验均通过黄金管热模拟装置完成, 体系压力为30 MPa, 采用分步热解法以获取干酪根初次裂解生油和生气量^[27]. 具体步骤如下: (1) 取15份等量干酪根, 各装入一端封闭的金管中, 通入氩气(Ar)排出空气, 在

液氮冷冻条件下将开口端焊接^[28,29]。之后将金管装入反应釜,加热2 h至300°C后,以2°C/h升温速率加热至第一个温度点 T_1 (320°C)。达到目标温度后,从反应釜中取出金管并浸入冷水降温。取出1根金管收集气体产物(G_1),其余14根金管经液氮冷冻后剪破,通过二氯甲烷(DCM)抽提收集液态产物(O_1);(2)将抽提后的残余干酪根封装到14根金管中,从温度 T_1 以2°C/h升温至第二个目标温度 T_2 (340°C)。同样,取出1根金管收集气体产物(G_2),其余13根金管用DCM冷冻抽提出液态产物(O_2);(3)重复上述实验,获取各温度点 T_3 (360°C)、 T_4 (380°C)、 T_5 (400°C)的气体产物和液态产物;(4)至400°C时,几乎无液态烃生成,因此对温度点在400°C以上的实验,采用连续升温方法,将剩余干酪根装入10根金管,由400°C以2°C/h升温至650°C,在每间隔25°C的温度点(如425、450°C、…依次类推)各取一根金管,收集所生成的气体产物,并进行后续分析。实验收集到的液态油 O_i 和气体产物 G_i ($i=1\sim5$, $T=320\sim400^\circ\text{C}$)代表干酪根样品从 T_{i-1} 升温到 T_i 生成的阶段产物^[27]。热解温度在425~650°C收集到的气体反映从400°C升温至目标温度 T_i 累计生成的气体产物(表S1)。

由于轻质液态烃(C_{6-14})在DCM抽提过程中存在挥发损失,模拟实验过程中收集的液态产物 O_i 主要为 C_{14+} 组分。为计算液态烃或油累计产率,收集得到的阶段液态烃量(m_{oi})均通过式(1)转换为每克原始样品有机碳(mg/g TOC)的相对产率:

$$M_{oi} = m_{oi}/M_{ki} \times M_{k0}/\text{TOC}. \quad (1)$$

金管中的气体产物通过特定取气装置进行收集^[28]。首先将金管固定在体积为 V 的取气装置中,抽真空至装置内压力 $<10^{-3}$ bar(1 bar= 10^5 Pa),然后刺破金管获取压力 P 。基于理想气体状态方程,计算得到金管中气体产物体积或摩尔量。气体产物成分组成通过微量气相色谱仪进行分析,方法见文献^[30]。为便于对比,实验温度 T_i 得到的阶段气体产率(m_{Gi})均通过式(2)换算为每克原始样品有机碳(mL/g TOC)的产率:

$$M_{Gi} = m_{Gi}/M_{ki} \times M_{k0}/\text{TOC}, \quad (2)$$

其中, M_{k0} 和 M_{ki} 分别代表热解温度点 T_i 所对应金管初始装入和最终残余的干酪根质量。

2 结果

2.1 下马岭组有机质生烃潜力——岩石热解数据

下马岭组黑色页岩的TOC含量在各沉积单元差异较大(图1),最低值位于Unit 4,绿色泥岩和红色泥岩均贫有机质,TOC一般 $<0.1\%$,HI在50 mg/g TOC之下(图1);最大值出现在Unit 3,相比于Unit 4,TOC急剧升高,部分黑色页岩样品TOC超过20%,但间互沉积硅质岩样品的TOC仅为1%或更低^[20]。TOC最稳定层段为Unit 2,下部TOC在2%~4%之间,上部在3%~8%之间。Unit 1不同岩石类型的TOC差别较大,黑色页岩TOC在2%~6%之间,而绿色/灰色页岩TOC仅有0.1%~1%^[16,20]。HI与TOC大致为协同变化(图1),但最高值所对应的样品和剖面深度与TOC并不一致。HI最高值出现在Unit 2和Unit 1的黑色页岩,最高达700 mg/g TOC,与显生宙II₁型干酪根相当;在TOC最高的Unit 3,黑色页岩的HI在300~500 mg/g TOC之间(图1)。

黄金管模拟实验用样品的详细地球化学特征见表1。可以看出,这两个样品的热解 $T_{\max}$ 在440°C左右,处于生油窗早期阶段。取自Unit 1的样品A的TOC虽仅为5%,但HI高达560 mg/g TOC,而取自Unit 3的样品B的TOC可高达12%,但HI仅为361 mg/g TOC。从干酪根元素组成也可以看出,样品B的O/C稍高,但H/C稍低,与其低HI的特征一致。样品B的抽提沥青和干酪根的碳同位素也都较样品A更重。

2.2 下马岭组有机质结构差异——红外光谱数据

红外光谱能定性的反映干酪根或固体有机质中的结构特征^[31~33]。通常,2800~3000 cm^{-1} 吸收峰代表有机质中脂肪链(CH_{al})结构,主要由2920 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2-$ 和

表1 下马岭组黄金管模拟实验用样品的有机地球化学参数

Table 1 Organic geochemical parameters of Xiamaling samples used in gold-tube pyrolysis experiments

样品	深度(m)	岩石			抽提沥青		干酪根		
		TOC(%)	$T_{\max}(^\circ\text{C})$	HI(mg/g TOC)	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}, \text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{VPDB}, \text{‰})$	H/C	O/C	S/C
A	46.1	5	443	560	-33.7	-33.8	1.15	0.06	0.103
B	284.5	12	437	361	-29.7	-31.2	0.95	0.09	0.008

2960 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_3$ -结构组成^[32,33]。1500~1800 cm^{-1} 吸收峰反映含氧官能团(羰基或醛类, $\text{C}=\text{O}$)(1700 cm^{-1})和芳香碳($\text{C}=\text{C}$)(1600 cm^{-1})结构振动特征^[33]。红外光谱结果发现, 两个干酪根样品的结构组成存在明显差异(图2)。样品A在2800~3000 cm^{-1} 的吸收峰明显强于1500~1800 cm^{-1} , 而样品B在1500~1800 cm^{-1} 的吸收峰要更强。基于基线的线性处理和高斯面积拟合, 对特定红外吸收峰进行分解, 获取了部分反映干酪根结构的参数(表2)。具体包括: (1) $\text{CH}_{\text{al}}/\text{C}=\text{C}$, 为2800~3000与1600 cm^{-1} 吸收峰面积的比值, 反映脂肪链与芳香结构的相对含量; (2) $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$, 为1700与1600 cm^{-1} 吸收峰面积的比值; (3) A 因子($\text{CH}_{\text{al}}/\text{CH}_{\text{al}}+\text{C}=\text{C}$), 反映有机质生烃潜力; (4) C 因子1700/(1700+1600) cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰与1500~1800 cm^{-1} 峰面积比值^[30]。结果显示, 样品A的 $\text{CH}_{\text{al}}/\text{C}=\text{C}$ 和 A 因子分别为2.723和0.722, 明显高于样品B。样品B的 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$ 和 C 因子明显高于样品A, 接近于III型有机质或煤^[32,33]。这表明样品A的干酪根中的脂肪结构相对含量高于样品B, 而后者干酪根中的 $\text{C}=\text{O}$ 官能团含量更高。

2.3 下马岭组有机质生烃潜力——黄金管热模拟数据

2.3.1 液态烃产物

根据干酪根样品热解过程中的阶段和累计生油量(表S1)可以看出, TOC含量较低(5%)的样品A的生油量明显高于TOC较高(12%)的样品B。样品A在340°C(Easy % R_0 =0.74%)的阶段产油量约为204.1 mg/g TOC, 同一温度点样品B的产油量为66.4 mg/g TOC(图3(a))。样品A的最大累计产油量约为499.2 mg/g TOC, 是样品B最大产油量(201.6 mg/g TOC)的2.5倍(图3(b))。阶段和累计产油量随温度的变化趋势显示, 两个干酪根样品生成液态油所对应的温度范围(320~400°C)和热成熟度范

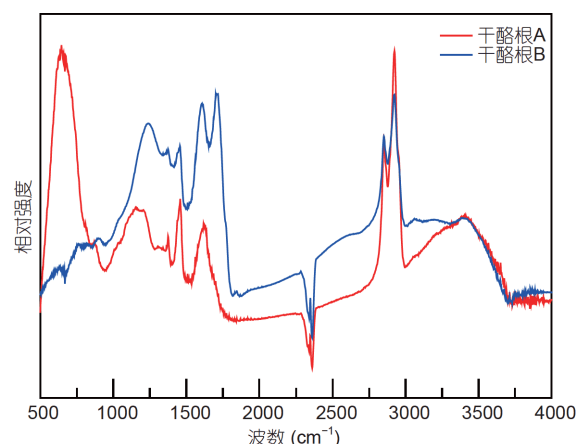


图2 黄金管热解实验用下马岭组干酪根的FT-IR图谱

Figure 2 FT-IR spectra of the Xiamaling kerogens used in gold-tube pyrolysis experiments

围(Easy % R_0 =0.64%~1.26%)基本一致。根据实验得到的累计产油量(M_{oc})和式(3):

$$F = M_{\text{oc}}/M_{\text{max}} \times 100, \quad (3)$$

可计算得到两个干酪根样品在不同演化阶段的生油转化率。其中, M_{max} 代表热解过程中的最大产油量。可以看出, 样品A在同样温度点的生油转化率要明显高于样品B, 如340°C时, 样品A的生油转化率约为81.6%, 而样品B仅为65.1%(表S1)。

2.3.2 气态烃产物

尽管样品B的产油量相对较低, 但最大累计烃类气体($\text{C}_{1\sim 5}$)产率(139.6 mL/g TOC)明显高于样品A(103.8 mL/g TOC)(表S1), 表明两个样品的生油气特征存在明显差异。样品A为倾油型特征, 而样品B则相对倾气。图4显示了两个干酪根样品模拟实验过程中气体产物累计产率随热解温度的变化。从图4(a)可以发现, 样品A的烃类气体生成可分为两个主要阶段: 320~450°C期间, $\text{C}_{1\sim 5}$ 产率由2.28 mL/g TOC快速增加至

表2 下马岭组黄金管模拟实验用干酪根样品的FT-IR拟合结果和热解产物产率^{a)}

Table 2 The fitted FT-IR results and the yields of pyrolyzed products for Xiamaling kerogens used in gold-tube pyrolysis experiments

样品	FT-IR				黄金管生烃热模拟				
	$\text{CH}_{\text{al}}/\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$	A 因子	C 因子	累计生油量 (mg/g TOC)	累计生气量 (mL/g TOC)	CO_2 (mL/g TOC)	H_2S (mL/g TOC)	H_2 (mL/g TOC)
A	2.723	0.119	0.722	0.106	499.2	103.8	57.2	29.0	11.2
B	0.883	1.277	0.462	0.561	201.6	139.6	87.2	0.43	1.6

a) 傅里叶红外光谱FT-IR参数: $\text{CH}_{\text{al}}/\text{C}=\text{C}$, (2800~3000/1600) cm^{-1} ; $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$, (1700/1600) cm^{-1} ; A 因子, (2920+2850)/(2920+2850+1600) cm^{-1} ; C 因子, 1700/(1700+1600) cm^{-1}

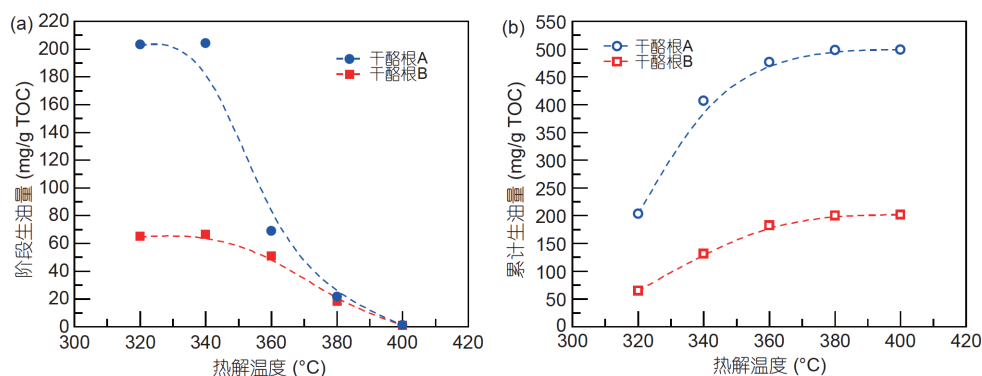


图3 下马岭组干酪根样品分步热解实验过程中的阶段(a)和累计(b)生油量
Figure 3 Stage (a) and cumulative (b) yields of oil in step-by-step pyrolysis of Xiamaling kerogens

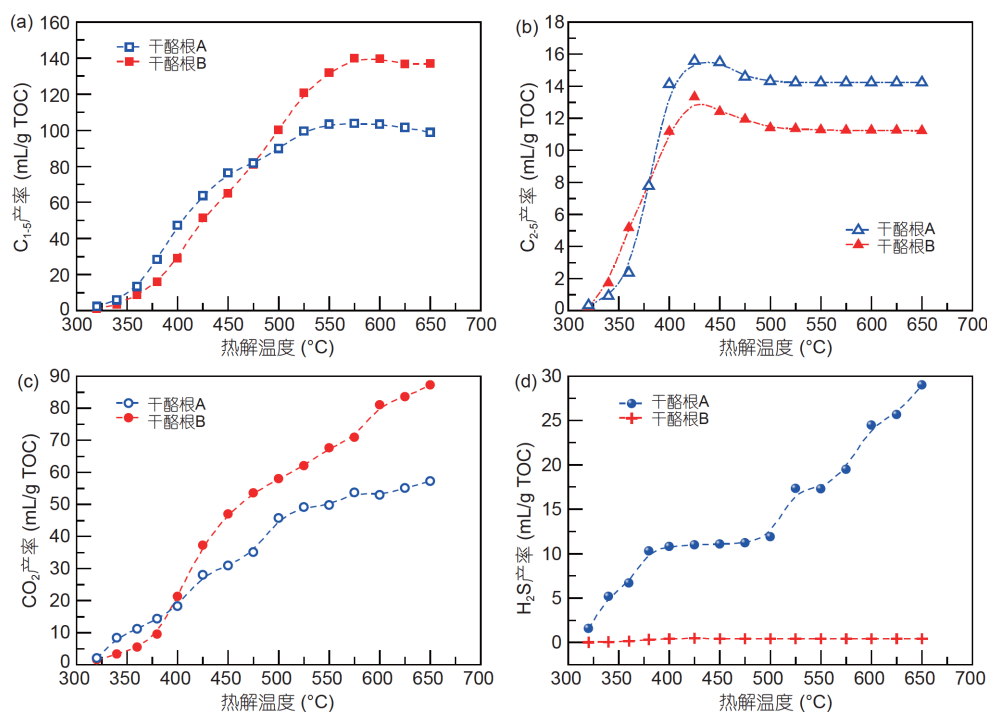


图4 下马岭组干酪根热解过程中不同气体产物累计产率随热解温度的演化: C₁₋₅(a)、C₂₋₅(b)、CO₂(c)和H₂S(d)
Figure 4 Evolution of cumulative yields of various gas products with pyrolysis temperature in pyrolysis of Xiamaling kerogens: C₁₋₅ (a), C₂₋₅ (b), CO₂ (c) and H₂S (d)

76.2 mL/g TOC; 450~575°C期间, C₁₋₅产率以相对较慢的速率增加至103.8 mL/g TOC(图4(a)). 这一演化结果与白垩系-寒武系I/II型有机质的干酪根初次裂解生气特征基本一致^[27]. 而样品B热解过程中C₁₋₅产率随温度从320~450°C逐渐由0.82 mL/g TOC线性增加至139.6 mL/g TOC, 更接近于III型或煤的生气特征^[30]. 两个样品液态烃和气态烃产物热演化过程的差异, 预示它们油气生成的动力学特征或转化速率有着明显差

异^[34]. 在600°C以上温度, 两个样品的C₁₋₅和甲烷(C₁)的体积产率均出现一定程度降低(图4(a), 表S1), 可能是由于高温阶段发生裂解.

样品A的C₂₊气态烃(C₂₋₅, 15.6 mL/g TOC)累计产率略高于样品B(13.3 mL/g TOC), 但两个干酪根样品初次裂解生成C₂₋₅的温度范围(320~425°C)基本一致(图4(b)), 表明下马岭组干酪根在高演化阶段初次裂解产物主要是甲烷气. 样品B的CO₂累计产率最高可达

87.2 mL/g TOC, 高于样品A(57.1 mL/g TOC)(图4(c)). 这与样品B干酪根结构中相对较高的O/C比和C=O含量结果一致(表1和2). 样品A干酪根热解过程中生成的H₂S累计产率最高可达29.0 mL/g TOC, 而样品B的H₂S累计产率仅为0.43 mL/g TOC. 导致这种显著差异的原因是样品A沉积厌氧硫化环境, 黄铁矿和有机硫含量相对较高^[12]. 此外, 样品A的最大氢气产率(11.2 mL/g TOC)也明显高于样品B(1.62 mL/g TOC)(表S1).

3 影响生烃产率和组分因素

通过岩石热解、红外光谱等分析和黄金管生烃热模拟实验, 可以看出, 样品A和B的有机质丰度、有机质类型、分子结构、生油气潜力、烃类气体组成等都存在明显差异. 这种差异与当时的海洋初级生产力、有机质保存环境以及生烃母质构成密切相关.

3.1 有机质丰度

事实上, 高的初级生产力和有机碳埋藏在下马岭组至少维持了4000万年, 沉积了厚达250 m的富有机质页岩(Units 1~3)^[12]. 高达3%~20%的TOC丰度与元古宙其他地区报道的黑色页岩十分接近^[35], 甚至可以达到现代缺氧盆地的水平, 如黑海(TOC 5%~16%)^[36]和Car-iaco盆地(TOC 2%~5%)^[37]. 因此, 古老的中元古代海洋

生成并沉降TOC的能力与现代海洋完全可以相当. 下马岭组及更古老地层(如铁岭组、洪水庄组、高于庄组等)中大量原生油苗的发现, 也证实这些沉积有机质具有生成规模油气的能力.

将下马岭组黑色页岩与显生宙代表性烃源岩样品相比(图5), 可以看出, 下马岭组的有机质丰度(TOC)并不亚于松辽盆地白垩系青山口组、鄂尔多斯盆地三叠系延长组以及欧洲北海盆地的白垩系等已经证实的可形成巨型油气田的主力烃源岩. 然而, 与显生宙烃源岩不同的是, 下马岭组黑色页岩的生烃潜力在不同层段表现出明显差异. Unit 1和Unit 2的黑色页岩(样品A为代表), 其生烃能力与松辽盆地白垩系烃源岩相当, 有机质类型可能主要为I型或II₁型. 尽管TOC最高只有5%~8%, 但HI可高达750 mg/g TOC(如样品A的TOC为5%, HI为560 mg/g TOC, 表1). 而Unit 3的黑色页岩(样品B为代表), 其生烃能力与鄂尔多斯盆地三叠系相当, 有机质类型主要为II₂. 尽管TOC可高达20% TOC, 但HI最高只有400 mg/g TOC(如样品B的TOC为12%, HI为361 mg/g TOC, 表1). 两个代表性样品生烃能力的差异通过黄金管生烃热模拟实验也得到了进一步的证实(表S1, 图3和4).

这表明, 高初级生产力固然是有机质富集和后期生油气的必要条件, 在相同的沉积环境下, 高的初级

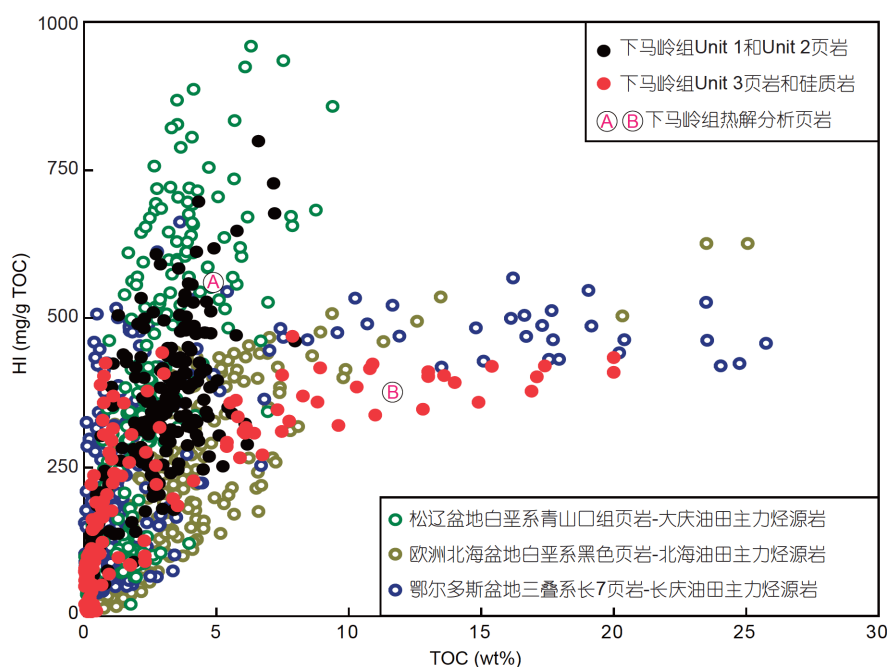


图5 下马岭组黑色页岩及显生宙代表性烃源岩的TOC和HI关系图

Figure 5 Relation diagram between TOC and HI for the representative black shale in the Xiamaling Formation and source rocks in Phanerozoic

生产力也对应着高的生烃潜力。然而,初级生产力并非生烃潜力的唯一决定性因素,有机质类型对生烃潜力的影响更大。从本研究所展示的下马岭组地质实例可以看出,中元古代沉积有机质与显生宙也具有类似性。

3.2 有机质生烃母质构成

有机质类型决定着烃源岩的生烃潜力以及倾油还是倾气。在显生宙,有机质类型多受控于生烃母质来源和沉积环境^[6]。一般而言,II型有机质多与海相以浮游生物输入为主的生源有关,而I型有机质常常与湖相浮游藻类的高度富集有关^[38],如Uinta盆地绿河组页岩^[39]和我国渤海湾盆地第三系烃源岩多属此类型;III型有机质经常发育在三角洲地区,主要来自陆相植物残体^[38],或经微生物再改造;煤系有机质属此类型。下马岭组沉积时的中元古代不可能有陆源生物输入(陆源植物一般认为是在泥盆纪之后才出现),因此,样品A和B所代表的有机质类型差异归因于生烃母质生物和沉积环境的不同。

众所周知,真核藻类是显生宙烃源岩中最重要的生烃母质^[6],其大量出现时间一般认为是在成冰纪之后^[40],14亿年前的中元古代海洋生物可能以原核细菌等低等微生物为主。然而,在中元古代地层中发现有真核藻类的实体化石。如中国山西的长城系汝阳群,通过形态特征、胞壁超显微结构和生物标志物的分析,识别出了多种疑源类、真核藻类及其祖先^[41,42]。下马岭组沉积物的生物标志物研究表明,虽然甾烷在抽提沥青中的丰度低于检出限^[43],但在干酪根高温热解产物中可检出规则甾烷,其总甾烷/藿烷比为0.05~0.17(平均0.12,数据待发表)。如果古代沉积物的甾烷/藿烷比可大致反映生态系统中初级生产真核生物与原核生物(如蓝细菌)的相对丰度^[40],下马岭组干酪根中的甾烷/藿烷比远低于显生宙典型海洋沉积抽提物(平均约0.5,高值可>2),也低于首次揭示真核藻类存在的成冰纪沉积抽提物(最大值约0.5)^[40],表明中元古代海洋主要初级生产者仍然是蓝细菌等原核生物^[40,44]。这可能是由于光合自养细菌和古细菌等原核生物在中元古代乏氮、贫营养、普遍缺氧的海洋环境中可能更具有生态优势^[45]。

尽管如此,真核藻类参与沉积有机质形成仍可能是提升下马岭组生烃潜力的重要因素之一。最近的研究发现,样品A所在层段的甾烷/藿烷比较高且均一,3个样品(深度分别为46.83、60和60.89 m)的甾烷/藿烷

比值为0.06~0.17;而样品B所在层段的4个样品的甾烷/藿烷比差别较大(282.35 m为0.17, 283.1 m为0.08, 284 m深度为0.12, 285.2 m为0.005),平均值为0.049(数据待发表),仅为样品A所在层段平均值的1/3。那么,是否可以认为,样品B及所在层段样品较低的生油潜力与真核藻类在有机质构成中所占的份额较低有关?现代藻类的干重分析表明,硅藻中的类脂化合物按干重基准含量可高达70%,其次是颗石藻和甲藻^[6];而蓝细菌约为22%^[46],化能异养和自养细菌可能含有更少的类脂物。因此,真核藻类生物对有机质中类脂成分的贡献远高于原核细菌。基于此,Tissot和Welte^[6]提出具备生烃潜力的沉积有机质主要来自可进行光合作用的浮游藻类,而细菌对生烃的贡献小到可以忽略不计。Hartgers等人^[47]基于烃源岩和原油中源于绿硫细菌的三甲基芳基类异戊二烯烷烃碳同位素的研究也发现,细菌只能是有机质的次要组成,对油气生成的贡献不大。前已述及,甾烷含量较高、指示真核藻类生源贡献较大的样品A,其有机质中的 $-\text{CH}_3-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 比例和生油能力,均高于甾烷含量低的样品B。因此,下马岭组沉积有机质中真核藻类贡献虽低,是否仍有可能因其富含类脂,成为与显生宙优质烃源岩相当生油潜力的决定因素?这一推测还需要进一步的证实。

事实上,对于主要由原核细菌构成的有机质是否具有生烃潜力,一直没有定论。细菌是沉积有机质的重要组成部分,还是仅对有机质起次生改造作用,这是地质学家长期以来一直探讨的问题。原地观测和实验室模拟结果都显示,在海相沉积物成岩早期,存在细菌活动^[48-51]。另外,从元素平均含量来看,细菌体中碳元素含量和陆生植物相当,有着惊人的生长速度。这都表明细菌数量只要足够多,就可以成为地质体中沉积有机质的重要来源。但地质体中并不乏碳,如果这些原核生物仅仅只能产生有机碳,而类脂H很少,对生烃的贡献仍然有限。然而,甾烷含量低的样品B,尽管其有机质的脂肪链饱和程度明显较低(图2),热解产物中的液态烃产量也远低于样品A(图3),但却有较高、与样品A相当的生烃燃气能力(图4(a)),说明原核细菌在生气能力上的贡献值得重视。在中元古代海洋中,蓝细菌被认为是更重要的初级生产者^[40],其类脂含量介于厌氧细菌和真核生物之间,对沉积有机质的贡献不容忽视。最近也有研究发现,蓝细菌厚的细胞壁中也存在一种类似于藻质体的难降解生物聚合物,突破了之前认为细菌几乎不能形成这种物质的认识^[52]。而且蓝细菌可以在极端

环境条件(如冷冻、解冻、干燥和过热、大范围的盐浓度)下生存^[53],甚至在环境胁迫下,仍然可以分化为多种形态的细胞类型(如在有机氮极端匮乏环境中的异形胞^[54]),具有很强的生命力^[52]。这意味着蓝细菌可能含有特殊的分子保护结构。有意思的是,对这种物质的PY-GC-MS(600°C)热解发现,中等链长的C₂₁~C₂₅烷烃/烯烃对具优势成分,最长可以达到C₂₇~C₂₉^[52],与下马岭组>400°C的干酪根热解产物的高碳数范围非常相似^{a)}。由此可见,在评价前埃迪卡拉纪烃源岩生烃潜力时,蓝细菌的贡献同样不容小觑,尤其是生气潜力。

3.3 海洋化学环境

除生烃母质构成外,有机质沉积环境也可能是导致其生烃潜力差异的另一关键因素。可以看到,样品A虽生成大量油,但热解产物气体中的H₂S含量极高,占非烃气体体积产率的19.8%~43.5%;而样品B热解产物气体中的H₂S占比很低(0~3.2%)(表2,表S1)。相反,样品B气体产物中的CO₂含量占明显优势,明显高于样品A。热解产物中的H₂S被认为是来自干酪根中的有机硫或干酪根制备过程中未去除干净的黄铁矿,这都指示着缺氧硫化的沉积环境。考虑到两个样品在TOC和HI的“剪刀差”变化,本研究认为,下马岭组有机质沉积时的水体环境差异可能对有机质保存质量和生烃潜力具有重要影响。

HI代表了沉积物热解过程中干酪根可裂解烃的生成量。一般来说,沉积物中的HI指示含有更多的富氢脂肪有机质,其高低主要受3种因素影响。其一是热演化程度。高的热演化程度会导致HI下降^[6],但下马岭组沉积物经历了相似的演化史,而且几乎都处于生油窗早期阶段,这一因素可以排除。其二是有机质母源。如来源于富含木质素和纤维素的陆源有机质通常具有低的HI^[6],但下马岭组沉积远在陆相植物出现之前。生物标志化合物分析显示,下马岭组沉积物虽然有少量的甾烷检出,不排除真核藻类的贡献,但仍以原核生物为主。而且干酪根释放甾烷的温度点是在大量生油之后^[49],因此这一因素的影响仍需要进一步的证实。其三是初始有机质的保存质量。一般情况下,高的HI指示初始有机质的保存质量更好,尤其当有机质来自藻类时,更是如此;而低的HI则指示有机质保存质量较差^[6]。因此,不同海洋环境导致的有机质保存质量的不同是造成沉积有机质生烃潜力存在明显差异的最主要因素。

前期的研究发现,样品B所在的Unit 3高TOC层段

沉积于OMZ海洋环境^[13]。一方面是通过只能生活在缺氧环境下的绿硫细菌专属生标(2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯烷烃, TMAIs)的检出指示了上层水柱存在缺氧水体;另一方面根据V亏损和低的活性铁/总铁比值($Fe_{HR}/Fe_T < 0.38$)指示底层水有氧化环境^[13],这种上下层富氧、中间缺氧的水体环境,与现今南美和纳米比亚西海岸大陆边缘具高生产力的OMZ水体环境非常相似。可对比的是,样品A所在的具有中等TOC的Unit 1黑色页岩中的2,3,6-TMAIs含量很高,且氧化还原敏感元素V、Mo和U也最为富集^[16],是上层水柱普遍厌氧的典型特征^[36]。另外,Unit 1黑色页岩中 Fe_{HR}/Fe_T 和黄铁矿/活性铁(Fe_{py}/Fe_{HR})更高,指示底层水厌氧环境沉积^[55]。因此,微量元素富集程度和铁组分组成的差异,证实Unit 3的沉积环境与Unit 1下部黑色页岩段有明显差异,这也是导致两段黑色页岩生烃潜力和产物类型存在差异的重要原因。

现代秘鲁海岸OMZ环境下的沉积物数据显示,厌氧带中的TOC很高(可>10%),HI也较高(达400 mg HC/g TOC);而沉积在更深的氧化水体中的沉积物,TOC(仅~1%)和HI(50 mg HC/g TOC)都明显下降^[56]。但与现代海洋略有不同的是,下马岭组OMZ环境下沉积有机质丰度可以更高(>20%),这与由于当时海洋严重乏氮,固氮蓝细菌大规模爆发有关。极高的初级生产力和OMZ环境一定程度的厌氧保护,使得有机质高度富集。虽然与现代海洋相比,底层水弱氧化环境对有机质存在一定程度的有氧矿化,导致H流失和HI降低,但强度可能并不如现代秘鲁海岸那样强烈。而样品A所在层段因强烈的水体缺氧,有效保证了有机质免遭氧化降解。如中国下第三系咸化湖盆(柴达木盆地和江汉盆地),尽管有机质丰度不高,TOC只有1%~3%,但由于强厌氧环境使得原始有机质的类脂物质得到了极好的保存,HI却高达600~800 mg/g TOC,与I至II₁型有机质相当^[6,57,58]。与此可类比的还有加利福尼亚湾具有层理带(缺氧)和均质带(含氧)交互出现的硅藻软泥,虽TOC接近,但层理带沉积物的HI更高,氧指数更低,表明前者含有更多的富氢有机质^[59]。在相同的沉积速率下(并且沉积速率<0.1 g cm⁻² a⁻¹),厌氧环境沉积物也可比有氧化环境沉积物保存有更多的有机碳^[60,61]。因此,下马岭组Unit 1和Unit 3黑色页岩的TOC、HI的差异,可归因于由O₂存在与否引起的C和H保存的差异。对于Unit 3来讲,虽然初级生产力很高和沉积有机质丰度都很高,但由于底层水氧化使得有机质被脱氢矿化,生成更多的

无效碳, 残余有机质的生油气潜力明显下降。

这样就可以很好地解释下马岭组两类沉积有机质热解产物的明显差异。有氧环境沉积的Unit 3段, 氧更多地参与有机质成岩演化, 并在成烃过程中降解生成 CO_2 ; 而厌氧环境沉积的Unit 1和Unit 2黑色页岩段, 硫酸盐作为初级氧化剂在有机质降解和矿化过程中起到了至关重要的作用, 使得Unit 1生成更多的黄铁矿, 同时有更多的硫键合到干酪根结构中, 这也是Unit 1段含有更高的黄铁矿和有机硫含量^[13], 而且样品A干酪根热解具有较高 H_2S 产率的重要原因。同样, 厌氧环境沉积有机质中的H得到高效保存, 使得样品A的干酪根具有更高的H/C比(表1)和热解 H_2 产率(表2和S1)。因此, 缺氧环境是导致中元古代下马岭组Unit 1黑色页岩保存有更多富氢富类脂物的有机质, 具有更高生油潜力的主要原因^[62]。

致谢 感谢审稿人对本文提出宝贵的修改意见。

参考文献

- 1 Tyson R V. The genesis and palynofacies characteristics of marine petroleum source rocks. *Geol Soc London Spec Publ*, 1987, 26: 47–67
- 2 Tyson R V, Pearson T H. Modern and ancient continental shelf anoxia. *Geol Soc London Spec Publ*, 1991, 58: 1–24
- 3 Pedersen T F, Calvert S E. Anoxia vs. productivity: What controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *Am Assoc Pet Geol Bull*, 1990, 74: 454–466
- 4 Huc A Y, Durand B, Roucayet J, et al. Comparison of three series of organic matter of continental origin. *Org Geochem*, 1986, 10: 65–72
- 5 Parrish J T. Upwelling and petroleum source beds, with reference to Paleozoic. *Am Assoc Pet Geol Bull*, 1982, 66: 750–774
- 6 Tissot B P, Welte D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd ed. Berlin: Springer, 1984
- 7 Pratt L M. Influence of paleoenvironmental factors of organic matter in Middle Cretaceous Greenhorn Formation, Pueblo, Colorado. *Am Assoc Pet Geol Bull*, 1984, 68: 1146–1159
- 8 Riboulleau A, Baudin F, Deconinck J F, et al. Depositional conditions and organic matter preservation pathways in an epicontinental environment: The Upper Jurassic Kashpir Oil Shales (Volga Basin, Russia). *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2003, 197: 171–197
- 9 Kuypers M M M, Lourens L J, Rijpstra W I C, et al. Orbital forcing of organic carbon burial in the proto-North Atlantic during oceanic anoxic event 2. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 228: 465–482
- 10 Kuypers M M M, Pancost R D, Nijenhuis I A, et al. Enhanced productivity led to increased organic carbon burial in the euxinic North Atlantic basin during the late Cenomanian oceanic anoxic event. *Paleoceanogr Paleoclimatology*, 2002, 17: 3–13
- 11 Canfield D E. A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 1998, 396: 450–453
- 12 Wang X, Zhang S, Wang H, et al. Oxygen, climate and the chemical evolution of a 1400 million year old tropical marine setting. *Am J Sci*, 2017, 317: 861–900
- 13 Zhang S, Wang X, Wang H, et al. Sufficient oxygen for animal respiration 1400 million years ago. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 1731–1736
- 14 Planavsky N J, McGoldrick P, Scott C T, et al. Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean. *Nature*, 2011, 477: 448–451
- 15 Sperling E A, Wolock C J, Morgan A S, et al. Statistical analysis of iron geochemical data suggests limited late Proterozoic oxygenation. *Nature*, 2015, 523: 451–454
- 16 Zhang S, Wang X, Wang H, et al. The oxic degradation of sedimentary organic matter 1400 Ma constrains atmospheric oxygen levels. *Biogeosciences*, 2017, 14: 2133–2149
- 17 Qu Y, Pan J, Ma S, et al. Geological characteristics and tectonic significance of unconformities in Mesoproterozoic successions in the northern margin of the North China Block. *Geosci Front*, 2014, 5: 127–138
- 18 Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, et al. Mesoproterozoic age for Xiamaling Formation in North China Plate indicated by zircon SHRIMP dating. *Chin*

4 结论

本研究通过中元古代两种不同海洋环境沉积的有机质的地球化学分析、热模拟实验和模拟产物的定量分析, 发现中元古代厌氧环境沉积的有机质有更高的真核藻类贡献和脂肪族类结构的含量, 生油能力更强; 而有氧环境沉积有机质的真核藻类贡献较低, 且具有更多的C=O键, 以生成烷烃气为主, 生油能力明显较低。因此, 初级生产力和厌氧环境联合控制着有机质丰度, 但厌氧环境对富氢组分的保存、有机质生烃潜力及产物类型的影响更为重要。虽然元古宙长达15亿年沉积地层中发育富有机质层的频度明显少于显生宙, 但厌氧环境下形成的高质量有机质富集, 使地球“中世纪”同样具备形成与显生宙相似的工业规模油气聚集的烃源条件。

- Sci Bull, 2008, 53: 2665–2671 [高林志, 张传恒, 史晓颖, 等. 华北古陆下马岭组归属中元古界的锆石SHRIMP年龄新证据. 科学通报, 2008, 53: 2617–2623]
- 19 Li H, Lu S, Su W, et al. Recent advances in the study of the Mesoproterozoic geochronology in the North China Craton. *J Asian Earth Sci*, 2013, 72: 216–227
- 20 Zhang S, Wang X, Hammarlund E U, et al. Orbital forcing of climate 1.4 billion years ago. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: E1406–E1413
- 21 Painter P C, Rimmer S M, Snyder R W, et al. A Fourier transform infrared study of mineral matter in coal: The Application of a least squares curve-fitting program. *Appl Spectrosc*, 1981, 35: 102–106
- 22 Landais P, Gerard L. Coalification stages from confined pyrolysis of an immature humic coal. *Int J Coal Geol*, 1996, 30: 285–301
- 23 Liu J Z, Tang Y C. Kinetics of early methane generation from Green River shale. *Chin Sci Bull*, 1998, 43: 1908–1912 [刘金钟, 唐永春. 用干酪根生烃动力学方法预测甲烷生成量之一例. 科学通报, 1998, 43: 1187–1191]
- 24 Michels R, Enjelvin-Raoult N, Elie M, et al. Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation. *Mar Pet Geol*, 2002, 19: 589–599
- 25 Hill R J, Tang Y, Kaplan I R. Insights into oil cracking based on laboratory experiments. *Org Geochem*, 2003, 34: 1651–1672
- 26 Shuai Y, Peng P A, Zou Y R, et al. Kinetic modeling of individual gaseous component formed from coal in a confined system. *Org Geochem*, 2006, 37: 932–943
- 27 Mi J, Zhang S, Su J, et al. The upper thermal maturity limit of primary gas generated from marine organic matters. *Mar Pet Geol*, 2018, 89: 120–129
- 28 Zhang S, Mi J, He K. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method. *Chem Geol*, 2013, 349–350: 27–35
- 29 He K, Zhang S, Mi J, et al. The speciation of aqueous sulfate and its implication on the initiation mechanisms of TSR at different temperatures. *Appl Geochem*, 2014, 43: 121–131
- 30 He K, Zhang S, Mi J, et al. The evolution of chemical groups and isotopic fractionation at different maturation stages during lignite pyrolysis. *Fuel*, 2018, 211: 492–506
- 31 Mastalerz M, Marc Bustin R. Electron microprobe and micro-FTIR analyses applied to maceral chemistry. *Int J Coal Geol*, 1993, 24: 333–345
- 32 Mastalerz M, Hower J C. Elemental composition and molecular structure of Botryococcus alginite in Westphalian cannel coals from Kentucky. *Org Geochem*, 1996, 24: 301–308
- 33 Chen Y, Mastalerz M, Schimmelmann A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. *Int J Coal Geol*, 2012, 104: 22–33
- 34 Pepper A S, Corvi P J. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen. *Mar Pet Geol*, 1995, 12: 291–319
- 35 Scott C, Lyons T W, Bekker A, et al. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature*, 2008, 452: 456–459
- 36 Brumsack H J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2006, 232: 344–361
- 37 Piper D Z, Dean W E. Trace-element deposition in the Cariaco Basin, Venezuela shelf, under sulfate-reducing conditions—A history of the local hydrography and global climate, 20 ka to the present. U.S. Department of the Interior and U.S. geological Survey, 2002, No. Professional Paper 1670
- 38 Vandenbroucke M, Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure. *Org Geochem*, 2007, 38: 719–833
- 39 Tissot B, Deroo G, Hood A. Geochemical study of the Uinta Basin: Formation of petroleum from the Green River formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 1469–1485
- 40 Brocks J J, Jarrett A J M, Sirantoine E, et al. The rise of algae in Cryogenian oceans and the emergence of animals. *Nature*, 2017, 548: 578–581
- 41 Yin L M, Yuan X L, Meng F W, et al. Protists of the upper mesoproterozoic Ruyang Group in Shanxi Province, China. *Precambrian Res*, 2005, 141: 49–66
- 42 Lan Z, Li X, Chen Z Q, et al. Diagenetic xenotime age constraints on the Sanjiaotang Formation, Luoyu Group, southern margin of the North China Craton: Implications for regional stratigraphic correlation and early evolution of eukaryotes. *Precambrian Res*, 2014, 251: 21–32
- 43 Luo G, Hallmann C, Xie S, et al. Comparative microbial diversity and redox environments of black shale and stromatolite facies in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2015, 151: 150–167
- 44 Ratti S, Knoll A H, Giordano M. Grazers and phytoplankton growth in the oceans: An experimental and evolutionary perspective. *PLoS One*, 2013, 8: 1–16
- 45 Brandes J A, Devol A H. A global marine-fixed nitrogen isotopic budget: Implications for Holocene nitrogen cycling. *Glob Biogeochem Cycle*, 2002, 16: 67–1–67–14
- 46 Kohlhase M, Pohl P. Saturated and unsaturated sterols of nitrogen-fixing blue-green algae (cyanobacteria). *Phytochemistry*, 1988, 27: 1735–1740

- 47 Hartgers W A, Sinninghe Damste J S, Requejo A G, et al. Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. *Nature*, 1994, 369: 224–227
- 48 Harvey H R, Macko S A. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Org Geochem*, 1997, 27: 129–140
- 49 Deming J W, Baross J A. The early diagenesis of organic matter: Bacterial activity. In: Engel M H, Macko S E, eds. *Organic Geochemistry*. New York: Plenum Press, 1993. 119–144
- 50 Spooner N, Keely B J, Maxwell J R. Biologically mediated defunctionalization of chlorophyll in the aquatic environment—I. Senescence/decay of the diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Org Geochem*, 1994, 21: 509–516
- 51 Rodger Harvey H, Tuttle J H, Tyler Bell J. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3367–3377
- 52 Biller P, Ross A B, Skill S C. Investigation of the presence of an aliphatic biopolymer in cyanobacteria: Implications for kerogen formation. *Org Geochem*, 2015, 81: 64–69
- 53 Hindák F. On *Chlorogloeopsis fritschii* (Cyanophyta/Cyanobacteria) from thermal springs in Slovakia and from a saline lake in Tunisia. *Algol Stud*, 2008, 126: 47–64
- 54 Evans E H, Foulds I, Carr N G. Environmental conditions and morphological variation in the blue-green alga *Chlorogloea fritschii*. *J Gen Microbiol*, 1976, 92: 147–155
- 55 Lyons T W, Severmann S. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 5698–5722
- 56 Arthur M A, Dean W E. Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea. *Paleoceanography*, 1998, 13: 395–411
- 57 Hao F, Zhou X, Zhu Y, et al. Lacustrine source rock deposition in response to co-evolution of environments and organisms controlled by tectonic subsidence and climate, Bohai Bay Basin, China. *Org Geochem*, 2011, 42: 323–339
- 58 Fang R, Littke R, Zieger L, et al. Changes of composition and content of tricyclic terpane, hopane, sterane, and aromatic biomarkers throughout the oil window: A detailed study on maturity parameters of Lower Toarcian Posidonia Shale of the Hils Syncline, NW Germany. *Org Geochem*, 2019, 138: 103928
- 59 Peters K E, Simoneit B R T. Rock-Eval Pyrolysis of Quaternary Sediments from Leg 64, Sites 479 and 480, Gulf of California. In: Curray J R, Moore D G, eds. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Washington DC: U.S. Government Printing Office, 1982, 64: 925–931
- 60 Canfield D E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem Geol*, 1994, 114: 315–329
- 61 Luo Q Y, Zhong N N, Zhu L, et al. Correlation of burial organic carbon and paleoproductivity in the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation, northern North China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 1036–1047 [罗情勇, 钟宁宁, 朱雷, 等. 华北北部中元古界洪水庄组埋藏有机碳与古生产力的相关性. *科学通报*, 2013, 58: 1036–1047]
- 62 Demaison G J, Moore G T. Anoxic environments and oil source bed genesis. *Am Assoc Pet Geol Bull*, 1980, 64: 1179–1209

补充材料

表S1 干酪根样品分步热解液态油和气体产物的阶段和累计产率

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “最小含氧带和硫化环境控制14亿年前有机质生烃能力”

OMZ and euxinic sulfidic environments dominating hydrocarbon generation potential of organic matter 1.4 billion years ago

Xiaomei Wang, Shuichang Zhang^{*}, Kun He, Huajian Wang, Jingkui Mi, Jin Su & Yuntao Ye

Key Laboratory of Petroleum Geochemistry, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China

^{*} Corresponding author, E-mail: sczhang@petrochina.com.cn

The enrichment and hydrocarbon potential of Phanerozoic source rocks are mainly governed by primary productivity and sedimentary environment. However, the control of extensive anoxic environment on the development of Proterozoic source rocks induced from prokaryotes origin remains unclear. The Mesoproterozoic Xiamaling Formation (1400–1360 Ma) in the Yanliao Basin, North China has a set of organic-rich source rocks or shales with a depth of ~250 m. Their chemical environments of water body include oxygen minimum zone (OMZ), anoxic ferruginous (Fe²⁺-rich) and euxinic sulfidic (H₂S-rich) depositional conditions. They cover almost all the characteristics of marine water environment so far recorded in Mesoproterozoic. The source rocks are enriched in organic matter. Under its low thermal mature, these rocks preserve abundant original biogenic or organic information, which eliminate the influence of loss or insufficiency of original biogenic information caused by thermal alteration in many Archean and Proterozoic basins.

In this study, kerogens from two representative black shale samples developed in euxinic and OMZ environments were separated and applied in gold-tube pyrolysis. To obtain the oil and gas potential from primary decomposition or cracking of kerogens, a step-by-step non-isothermal pyrolysis method was conducted. It showed that the deposition and hydrocarbon potential of organic-rich shale at 1.4 billion years ago were evidently dominated by marine environments. Despite the relatively low TOC content (5%) for original shale, the organic matter (kerogen A) preserved in euxinic environment has higher oil potential compared with that deposited in OMZ (kerogen B) (12% TOC for shale sample). The maximum cumulative yield of oil from kerogen A is 499.2 mg/g TOC, which is about 2.5 times of that from kerogen B (201.6 mg/g TOC). In contrast, the OMZ sample has higher potential for hydrocarbon gas generation. The maximum cumulative yields of hydrocarbon gases from primary cracking of kerogen A and kerogen B are 103.8 and 139.6 mL/g TOC, respectively. As more sulfur (S) was bonded into kerogen structure in euxinic sulfidic water condition, kerogen A generated much higher yield of hydrogen sulfide (H₂S) in the pyrolysis experiments. The maximum yield of H₂S from kerogen A can reach 29.0 mL/g TOC, while that from kerogen B is only 0.43 mL/g TOC. These results indicate that euxinic condition is not only conducive to the enrichment of organic matters, but also preserves the effective H-rich aliphatic structures in organic matters for oil and gas generation. Although higher abundance of organic matters can be deposited under OMZ due to high primary productivity, the effect of aerobic respiration leads to low hydrocarbon generation potential.

Mesoproterozoic ocean at 1.4 billion years ago is dominated by prokaryotic bacteria such as cyanobacteria in OMZ environment, their abundance makes them an important source of sedimentary organic matters in geological settings, promoting the generation of hydrocarbon gases. The emergence of eukaryotic algae results in the diversity of composition of organic matters, also greatly promotes the oil generation potential. This study demonstrates that the dynamic evolution of the Mesoproterozoic marine environment has an important impact on the composition of biological source, hydrocarbon generation potential, and final products of sedimentary organic matters. It hence provides new insights for understanding the mechanism for the development of source rocks and petroleum resource in Mesoproterozoic.

source rocks, prokaryotes, anoxic environments, oxygenated environments, hydrocarbon generation potential, degradation

doi: [10.1360/TB-2020-0851](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0851)