



氢逸度对沉积有机质热演化的影响: 超深层生烃的启示

吴嘉^{1,2*}, 季富嘉^{1,2}, 王远^{1,2}, Bernhard M. KROOSS³, 何坤⁴, 金霄⁵, 罗情勇^{1,2},
杨亚南^{1,2}, 钟宁宁^{1,2}

1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;

3. K&A Petrophysics Consulting, Juelich 52428, Germany;

4. 中石油勘探开发研究院, 北京 100083;

5. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037

* 通讯作者, E-mail: jia.wu@cup.edu.cn

收稿日期: 2022-01-02; 收修改稿日期: 2022-05-11; 接受日期: 2022-05-30; 网络版发表日期: 2022-09-06

国家重点研发计划项目(编号: 2017YFC0603102)、油气资源与探测国家重点实验室自主课题项目(编号: PRP/indep-3-1715)资助

摘要 沉积有机物的生烃实质是涉及内部(“有机”)氢转移的歧化反应. 其中, 初始沉积有机物中C的平均化合价为-1~-2. 其生成的含C产物包含了高达+4价的氧化产物和低至-4价的还原产物. 尽管模拟实验证实外源(“无机”)氢的贡献可促使沉积有机物生烃产率的增加, 但相关机理和外源氢的潜在来源仍不清楚. 在350°C和40MPa条件下, 定量分析了氢逸度增加对寒武-奥陶系Alum页岩生烃行为的影响. 实验体系中氢逸度水平由磁铁矿-赤铁矿氧化还原缓冲剂控制. 实验证实, 氢逸度的提高会增加整体的烃类产率, 并抑制CO₂的生成. 同时会造成甲烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重, CO₂、乙烷和丙烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值变轻的现象. 这表明, 沉积盆地中受水-岩反应的制约, 较高的氢逸度会通过“加氢裂解”路径促进烃类的生成. 这种基于有机-无机相互作用的生烃机理可能普遍存在于沉积盆地中较深的(约4~10km)地层中. 随着深度的增加, 沉积盆地内受控于水-岩反应的氢逸度水平也会升高. 这可能使得高-过成熟沉积有机物具有再活化生烃的潜力, 对应的生烃下限也会比传统理论预测深度更深. 可见, 与沉积有机物的氢指数类似, 烃源岩的生烃范围还受无机矿物缓冲体系对应氢逸度和缓冲容量的制约. 因此, 在石油勘探中同样需要考虑无机环境因素. 新认识拓展了当前石油生成理论的内涵, 为石油勘探领域扩大到沉积盆地超深层奠定了理论基础.

关键词 含水热解, 热分解, 磁铁矿-赤铁矿氧化还原缓冲剂, 生烃, 有机-无机相互作用

中文引用格式: 吴嘉, 季富嘉, 王远, Krooss B M, 何坤, 金霄, 罗情勇, 杨亚南, 钟宁宁. 2022. 氢逸度对沉积有机质热演化的影响: 超深层生烃的启示. 中国科学: 地球科学, 52(11): 2275–2288, doi: [10.1360/N072022-0001](https://doi.org/10.1360/N072022-0001)

英文引用格式: Wu J, Ji F, Wang Y, Krooss B M, He K, Jin X, Luo Q, Yang Y, Zhong N. 2022. Influence of hydrogen fugacity on thermal transformation of sedimentary organic matter: Implications for hydrocarbon generation in the ultra-depth. Science China Earth Sciences, 65(11): 2188–2201, <https://doi.org/10.1007/s11430-022-9957-y>

1 引言

学界当前的普遍共识认为, 油气是沉积有机质在后生作用阶段中, 由干酪根热分解生成. 其化学本质是歧化反应. 初始干酪根中C的平均化合价为 $-1\sim-2$, 其中部分官能团获得氢, 形成还原产物烃类(化合价为 $-2\sim-4$), 剩余部分发生脱氢反应, 形成氧化产物(化合价可高达 $+4$). 这表明在热成熟作用下油气的生成是一个复杂的内部氢转移过程.

外部氢源(特别是氢气)能够促进沉积有机质的热分解(Speight, 2004; Sahu等, 2015). Love等(1997)证实, 在高压氢气流的作用下, 生烃潜力低的高熟干酪根依然能够转化生成可溶有机质, 并在其中鉴定出了常见的生物标志物. Jin等(2004)证明了高压氢气的加入可显著的增加泥岩(II型干酪根)和煤(III型干酪根)在含水热解实验中的烃类产率.

需要注意的是, 热模拟实验中所用到的氢逸度水平远高于地球岩石圈的氢逸度水平. 沉积岩中气体的 H_2 含量从4.2~98%均有分布(Headlee, 1962; Wood, 1972; Coveney Jr等, 1987; Rogers, 1921; Liu等, 2015; Briere和Jerzykiewicz, 2016; Guelard, 2016; Deville和Prinzhofer, 2017; Guélard等, 2017; Prinzhofer等, 2018; Frery等, 2021). 天然气气藏中的 H_2 比例则基本上小于1%(Angino等, 1984; Moore和Sigler, 1987; Levshounova, 1991; Smith, 2002; Smith等, 2005; Zgonnik, 2020; Boreham等, 2021), 但是富氢气藏中 H_2 的含量则分布在6~95.2%(Smith等, 2005; Zgonnik, 2020). 沉积环境中的分子氢主要由水-岩反应(Coveney Jr等, 1987; Stevens和McKinley, 1995, 2000; Holland, 2002)、水的辐解作用(Lin等, 2005; Lollar等, 2014)和幔源氢(McCarthy Jr等, 1986; Shcherbakov和Kozlova, 1986; Johnsgard, 1988)三种途径生成. 对应的氢逸度可根据地质体中的氢含量、温压条件和相关的逸度系数计算获得(Shaw和Wones, 1964). 基于前人的地质观察, 沉积盆地7km深度天然气气藏中对应的氢逸度范围在0.001~10bar ($1\text{bar}=10^5\text{Pa}=10\text{N cm}^{-2}$). 因此, 沉积盆地的原位氢逸度的确远低于前人热模拟实验所用的氢逸度(例如, 催化加氢裂解可高达15MPa; 金管含水热解可高达35MPa; Love等, 1997; Huang等, 2021).

地球岩石圈中的氢逸度往往较低, 其生成机理与地质体中水-岩之间氧化还原反应有关. Klein等(2019)

报道了橄榄岩的蛇纹石化过程中, 在橄榄石流体包裹体中可以观察到 CH_4 和 H_2 . Milesi及其合作者认为, 巴西Solimoes盆地中天然气的一部分可能是由菱铁矿水解生成磁铁矿时产生的 CO_2 和 H_2 经费托合成形成的(Milesi等, 2015, 2016). 因此, “无机”氢主要来自水和岩石之间的反应.

沉积盆地中水无处不在, 参与了诸如沉积岩成岩过程中的溶解-沉淀、黏土矿物转化等地球化学过程. 通过对比美国卡特县Arbuckle背斜南侧Woodford页岩样品在含水条件和无水条件下的热解产物, Lewan (1997)指出水作为一种普遍存在的H元素供体, 对沉积有机质热演化生烃过程中产率的增加具有重要的作用. 然而, 含水热解实验中显著增加的 CO_2 产率却与大量油气储层中的地质观察不一致. 这暗示了含水热解实验体系中的条件比自然体系中更偏氧化.

有机-无机相互作用会影响沉积有机质的热成熟过程, 特别是沉积盆地的氧化还原条件. 在沉积盆地水热条件下, 同碳数的短链烷烃和烯烃之间会形成一种亚稳态热力学平衡. 该平衡受控于水-含铁无机矿物体系限定的氧化还原条件(Seewald, 1994, 1996). 这意味着沉积有机质后生作用阶段中, 水仅有媒介作用. 水氢无法参与任何反应, 除非其体系内有还原性足够强的物质(如 Fe^{2+})存在, 才可能将水氢从氧的束缚中释放出来.

需要注意的是, Seewald等(1994, 1996)的实验研究所用的简化体系, 无法准确反映沉积有机质生烃过程所处地质体的实际环境. 为了模拟沉积盆地中真实烃源岩的赋存状态, 有必要增加热模拟实验体系中沉积有机质的丰度, 并将实验中的氢逸度水平限定在沉积盆地中的实际范围内. 在本研究中, 我们选取在瑞典Öland地区寒武-奥陶系Alum Shale组的烃源岩样品, 研究了氢在其生烃过程中的作用. 实验体系的氢逸度用磁铁矿-赤铁矿氧化还原缓冲剂(magnetite-hematite redox buffer, 简称MH缓冲剂)控制. 同时, 为了避免矿物与有机质接触所产生的潜在的催化效应, 我们设计了特殊的装样方式, 并通过实验对比不同的装样方式对可溶有机质和烃类气体产率的影响.

2 方法

2.1 样品准备

本研究所用的烃源岩样品采自瑞典Öland地区寒

武-奥陶系Alum Shale组地层, 平均深度为10m(Luo等, 2018). 岩性为黑色页岩, 页理极发育, 呈书页状(图1a). 样品的平均总有机碳(TOC)约为12wt%. 通过显微镜观察, 发现沉积有机质的分布存在明显的非均质性, 其显微组分主要由层状藻类体、矿物沥青基质和类镜质组颗粒组成(图1b; Luo等, 2021).

页岩样品粉碎后过筛, 收集18~60目的矿物颗粒, 经去离子水清洗后, 用二氯甲烷(DCM)进行索氏抽提3天. 回收抽提后的矿物颗粒, 风干后浸入稀盐酸中进行20min的超声水浴, 以去除碳酸盐之类的酸溶性矿物. 洗净后置于40℃的烘箱中干燥至恒重. 为了降低样品的非均质性, 手工挑选出颜色相近的暗色颗粒, 记为样品A. 取其一半, 用玛瑙研钵磨至粉末, 记为样品B.

干酪根按下列步骤提取: 先用盐酸溶解页岩样品粉末中的氧化物或碳酸盐矿物, 然后用氢氟酸(HF)去除硅酸盐, 酸处理过程重复两次, 最后用去离子水洗净、烘干. 由于包裹在干酪根中的黄铁矿无法接触磁铁矿, 不会反应形成磁黄铁矿-黄铁矿-磁铁矿(pyrrothite-pyrite-magnetite, PPM)缓冲剂, 其存在并不会改变MH缓冲剂限制的氧化还原条件, 所以未采取额外措施除去黄铁矿. 分离所得干酪根(样品K)的TOC约44wt%, 岩石热解参数 $T_{\max}=432^{\circ}\text{C}$, 氢指数(HI)为 $395\text{mg g}^{-1}\text{ TOC}$, 为II型干酪根.

2.2 氢逸度、样品腔设计和热模拟实验

热模拟实验中的氧化还原条件受控于磁铁矿-赤铁矿缓冲对, 磁铁矿和赤铁矿均为上海麦克林生化有限公司生产, 纯度分别为99%和99.9%. 将4.9152g磁铁矿和5.0847g赤铁矿在玛瑙研钵中充分混合, 研磨

20min, 摩尔比约为2:3, 储存于带有硅胶干燥剂的真空容器中.

在相同的温压条件下, 含MH缓冲剂的实验体系比不含MH缓冲剂的具有更强的还原性(Frost, 1991). 在封闭系统中, MH缓冲剂在水热条件下存在下列两个化学反应:



这两个化学反应的速率很快, 在实验条件下能够快速达到平衡. 因此, 水的平衡常数和氢逸度可分别表示为式(3)和式(4):

$$K_w = \frac{f_{\text{H}_2} \times f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3)$$

$$\lg f_{\text{H}_2} = \lg K_w + \lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg f_{\text{O}_2}, \quad (4)$$

其中, K_w 是水的分解平衡常数, f_{H_2} 、 f_{O_2} 和 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别是氢逸度、氧逸度和水逸度(Burnham等, 1969; Frost, 1991; Robie和Hemingway, 1995). 这些参数均可通过文献中的方法和数据来确定, 进而计算对应的氢逸度. 例如, 在350℃、40MPa条件下, MH缓冲剂形成的 f_{O_2} 为 $10^{-26.59}\text{bar}$, K_w 和 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 $10^{-17.54}$ 和131.5bar. 因此, 体系中 f_{H_2} 为 $10^{-2.19}\text{bar}$, 比 f_{O_2} 高24个数量级. 与此相对, 在不含MH缓冲剂的体系中, 利用式(3)以及氢、氧的逸度系数计算发现, 水只能产生 $10^{-23.43}\text{bar}$ 的 f_{H_2} 和 $10^{-23.74}\text{bar}$ 的 f_{O_2} . 这表明在水热条件下MH缓冲剂限定的氧化还原条件比纯水体系的还原性更强. 值得注意

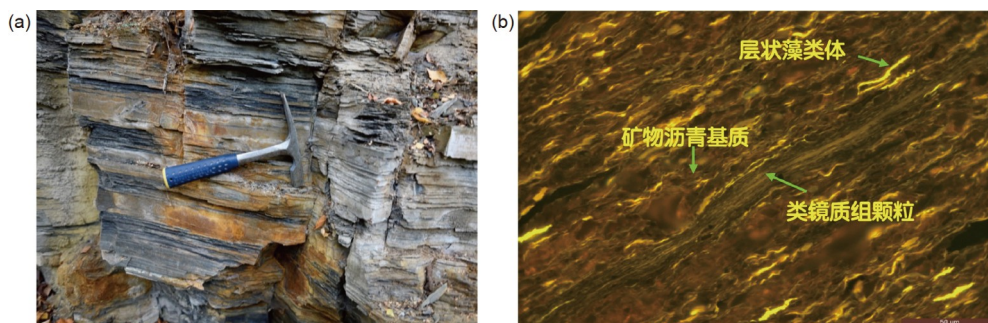


图1 样品照片

(a) 瑞典Öland地区Alum Shale组露头照片; (b) 在显微镜下样品典型的显微组分荧光照片

的是,上述氢逸度值仅由无机矿物的反应计算获得,但是实验体系中有有机物自身也会形成还原环境.因此,实验体系的瞬时氧化还原条件应由有机和无机反应之间的竞争决定.

所有含水热解实验都在ST-120-II型黄金管热模拟装置中进行.金管样品腔长60mm,内径5.5mm,壁厚0.25mm.装样前,每根金管用丁烷-空气焰加热至约800℃,持续3min,以去除管壁上的有机残留物,再使用PUK U4显微镜氩弧焊机(Lampert Werktechnik)焊封金管一端.

由于组成MH缓冲剂的氧化物可能会与样品腔中各种有机物发生反应,导致可溶有机质产率失真,因此在实验中必须将样品与MH缓冲剂进行物理隔离.并且,还需要保持样品腔中的流体对流,确保样品所处的氢逸度环境受MH缓冲剂控制.为此,我们设计了六种金管装样方式(图2).设计(a)为无缓冲剂的基础式;设计(b)为接触式,检验样品和MH缓冲剂直接接触是否会导致可溶有机质的消耗;设计(c)~(f)通过不同的组装模式将样品与缓冲剂进行物理分离.设计(c)和(d)为层状分隔式:MH缓冲剂和样品粉末分别用圆形金片或石英砂实现分隔,并且保证实验过程中都浸没在水下.设计(e)和(f)是嵌套分隔式,类似于传统活塞-圆筒或多面顶大压机中使用的方法(Chou, 1986; Hewitt, 1977; Wu和Koga, 2013).设计(e)和(f)的内管中装填的分别为样品和缓冲剂.内管顶部保持开放,放入外管中,保证实验过程中样品和缓冲剂只与水相接触.所有样品腔在实验中均保持竖直状态.

本研究设置了5组实验探讨游离氢(H_2)对干酪根热演化的影响.其中,利用MH缓冲剂限定并保持体系中氢逸度稳定是本研究的关键. A组和B组旨在通过可溶有机质产率的变化,评估不同层状分隔式和嵌套分隔式样品腔设计的性能. C组和D组是通过定量测量热解实验中气态产率,以阐明在MH缓冲剂限定的氧化还原条件下的生烃机理. D组和E组是为了验证金管中总有机碳(TOC)质量对生烃产率的影响. 每组实验都以仅含有样品和水的基础式(a)作为对照实验.

装样时,将MH缓冲剂、分离装置(金片或内管)、样品和水依次放入金管中.通过电子秤(Mettler Toledo)确定每次加样前后的重量(精度为0.1mg),再通过差减法确定每种物质的质量(表1).用氩气吹扫金管内部3min,夹紧开口端并焊封.随后将密封的金管放入不

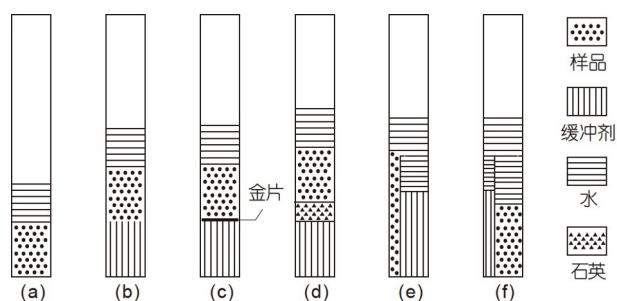


图2 金管装样方式示意图

(a) 基础式: 只有样品和水; (b) 接触式: 样品直接放置在MH缓冲剂的顶部; (c) 层状分隔式: 由金片隔开样品和MH缓冲剂; (d) 层状分隔式: 由石英层隔开样品和MH缓冲剂; (e) 嵌套分隔式: 样品在内管中; (f) 嵌套分隔式: MH缓冲剂在内管中. 在实验过程中, 内管始终保持打开, 其内样品仅与上层水相接触. 在所有的实验中, 水都是过量且覆盖所有固体

锈钢高压釜内. 热模拟的升温过程: 高压釜在30min内升温至350℃, 并在该温度下保持48或72h, 然后自然冷却至室温. 高压釜内的压力保持在40MPa, 以防金管因生成物产生的内压过大而被撑破(Wu等, 2020).

2.3 实验产物分析

A组和B组实验中烃类气态产物 C_1 - C_5 的相对丰度和碳稳定同位素值测试在中国石油大学(北京)进行. 前者用TRACE 1300气相色谱仪(Thermo Fisher Scientific)检测. 样品通过进样口注入仪器, 进样口温度300℃, He(纯度99.999%)为载气, 流速为1.0mL min⁻¹; Agilent气相色谱柱HP-PONA(50m×0.20mm×0.5μm); 程序升温: 35℃恒温5min, 3℃ min⁻¹升至70℃, 再以4.5℃ min⁻¹升至300℃. 在300℃下, 用火焰离子检测器(FID)对各气体组分进行检测. FID运行的保护气为He, 流速40mL min⁻¹, 燃烧气为40mL min⁻¹的 H_2 和400mL min⁻¹的空气混合气体.

A组和B组所有实验稳定碳同位素值($\delta^{13}C$)用TRACE GC ULTRA-GCISOLINK-MAT 253IRMS (Thermo Fisher Scientific)进行测试. 进样口温度150℃, He作为载气, 流速为1.5mL min⁻¹, 按分流比10:1进样; Agilent色谱柱HP-PL0TQ (30m×0.32mm×20μm); 程序升温: 40℃恒温6min, 15℃ min⁻¹升至80℃, 再以5℃ min⁻¹升至200℃, 恒温5min. 经过色谱柱分离后, 烃类单体产物被依次注入1000℃的氧化炉, 并转化成 CO_2 . 稳定碳同位素分析

表 1 实验条件^{a)}

实验分组	实验编号	样品	装样方式	温度 (°C)	压力 (MPa)	时长 (h)	样品质量 (mg)	TOC (wt%)	TOC (mg)	水 (mg)	缓冲对 (mg)
A	ASQBW-350-1	样品A	d	350	40	48	236.0	n.d.	n.d.	203.5	327.4
	ASQBW-350-2		c	350	40	48	230.0	n.d.	n.d.	200.6	275.7
	ASWB-350		b	350	40	48	223.3	n.d.	n.d.	231.1	316.4
	ASW-350		a	350	40	48	225.5	n.d.	n.d.	202.6	0
B	SR2-1	样品B	e	350	40	72	199.4	11.47	22.9	201.9	100.9
	SR2-2		f	350	40	72	203.1	11.47	23.3	220.4	128.5
	SR2-3		c	350	40	72	202.7	11.47	23.2	202.2	102.1
	SR2-4		a	350	40	72	202.4	11.47	23.2	201.2	0
C	SR1-1	样品B	c	350	40	72	398.8	11.47	45.7	394.1	97.7
	SR1-2		a	350	40	72	400.7	11.47	46.0	409.2	0
D	K1-3	样品K	c	350	40	72	199.7	43.54	86.9	197.3	103.4
	K1-4		a	350	40	72	199.8	43.54	87.0	198.1	0
E	K1-5	样品K	e	350	40	72	80.3	43.54	35.0	81.6	100.5
	K1-6		a	350	40	72	80.9	43.54	35.2	80.3	0
Buffer blank		MH缓冲剂	a	350	40	72	0	0	0	n.d.	1183.2

a) 样品A: 18~60目岩屑样品经溶剂抽提、酸处理和手工挑选; 样品B: 粉末状样品A; 样品K: 干酪根

采用电喷射离子化, 电离能70eV; 检测质量范围: 1~150dalton; 环境真空度: 2.0×10^{-6} mbar(Zhu等, 2021).

C组和D组实验的全组分气态产物(C_1 - C_5 、 CO_2 、 H_2S 、 H_2 和 N_2 等)定量分析在中国石油勘探开发研究院(北京)进行. 将金管放入具备穿刺功能的定制真空管路中. 将管路抽真空, 直至内压 P_1 小于5kPa, 然后刺破金管, 释放出气体产物. 基于理想气体方程, 可推算出金管中每种气体的产率. 利用特制管路中稳定后的压强 P_2 , 可计算实验总气体产量 $V=(P_2-P_1) \times V_0/P_0$. 其中 V_0 和 P_0 分别为真空管路内部体积和常压(Zhang等, 2013).

气态产物中烃类和非烃类组分由Wasson-ECE装置公司(Collins, CO.)改造的双通道Agilent 7890气相色谱仪完成定量检测. 改造后的色谱仪配置了2根与六通阀连接的毛细管柱、1个FID和2个热导检测器(TCD). FID和检测 CO_2 的TCD用高纯He作为载气, 另一个TCD(用于检测 H_2 和 H_2S)的载气为高纯 N_2 . 加热炉的升温程序: 初始68°C, 保持7min, $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ 从68°C升至90°C, 并保持1.5min, 后以 $15^\circ C \text{ min}^{-1}$ 加热到175°C, 最后在175°C下保持5min. 检测器的响应因子用标定过的标

准气体(BAPB公司)进行校准, 各组分的精度误差小于 $\pm 1 \text{ mol}\%$ (He等, 2018).

完成气体产物检测后, 将刺穿的金管置于索氏抽提器中, 用DCM抽提72h. 将抽提溶液浓缩至3~5mL, 转移至另一个干净的瓶子中, 并干燥至恒重, 称量抽提物总质量. X射线衍射的结果确认了实验结束后MH缓冲剂仍然都含有磁铁矿和赤铁矿. 由于MH缓冲剂含有碳杂质, 且经测量, 每克MH缓冲剂可产生1.41mL CO_2 . 因此, 含MH缓冲剂的实验需要据此对 CO_2 产率进行校正.

3 结果

在实验过程中, 样品腔中固体部分始终浸没在水中, 金管内其余空间均充满水蒸气. 分析完气态产物后, 将一根A组实验的样品腔从顶端(上)剪开, 能够清晰地看到金管内壁上存在一条清晰的边界, 将内壁分为接触油相的上半部分和接触水相的下半部分(图3). 该油-水边界总是出现于固体样品的上方, 意味着含MH缓冲剂的水热体系所制约的氧化还原环境与单个实验所用的样品装填方式无关.

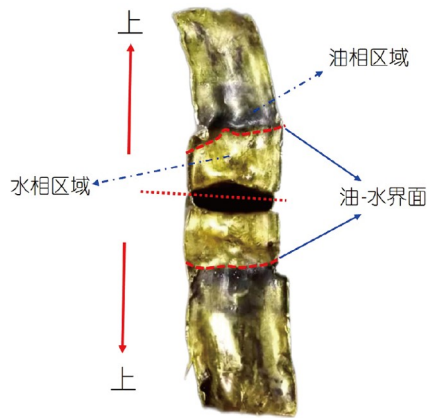


图3 使用装样设计(b)进行实验后沿纵向剪开并翻开的金管内表面

该表面呈现出典型的分区: 边界上部的黑色是油相产物和金管接触的区域, 发亮的区域是与水相接触的部分. 实验中形成的油-水界面以内壁上水相之上的黑色环带为标志

3.1 可溶有机质与气态产物的定量检测

如表2所示, 与不含缓冲剂的实验相比, 含MH缓冲剂的热模拟实验中DCM可溶有机质的产率更高, 除了ASWB-350和K1-3两个实验外(结果用斜体表示). 与ASW-350(36.8mg g⁻¹岩石)相比, ASWB-350的抽提物

产率(29.6mg g⁻¹岩石)下降了19.6%. 同样, K1-3的抽提物产率(181mg g⁻¹ TOC)比K1-4的(233mg g⁻¹ TOC)下降了23%. 这些结果表明, MH缓冲剂的存在会形成更高的氢逸度环境, 促进了烃类的生成. 含缓冲剂和不含缓冲剂实验之间的另一个区别是, 前者的烃类气体产物具有更高的干燥系数. 这归因于甲烷含量的增加(表2).

为了进一步研究MH缓冲剂对生烃的影响, 我们定量检测了C组和D组全组分气态产物(表3). 与对应的对照组实验相比, SR1-1和K1-3的气态产物具有更高的H₂产率和较低的CO₂产率, 且不含有H₂S. 因为H₂S易溶于水, 且容易与金属氧化物发生快速反应, 所以H₂S很可能在实验过程中被体系中的铁氧化物完全消耗. 不过, 在实验SR1-1中, MH缓冲剂的存在提高了烃类气体的总产率, 但在实验K1-3中却起到了相反的效果.

3.2 A组和B组中气体产物单体δ¹³C值

稳定碳同位素分析的结果表明, 与对照组相比, CO₂和甲烷的δ¹³C值变重, 乙烷和丙烷的δ¹³C值变轻(表4). 在实验中, 气体产物显然会升至样品腔顶部, 而

表2 可溶有机物产率和气态烃产物的相对含量^{a)}

实验分组	实验编号	抽提物		烃类气体产物相对比例(%)							干燥系数
		质量(mg)	产率(mg g ⁻¹ 岩石 ¹ or TOC ²)	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	
A ¹	ASQBW-350-1	9.3	39.4	37.3	31.6	17.1	4.0	5.8	2.4	1.8	0.37
	ASQBW-350-2	8.9	38.7	35.8	31.9	17.0	4.1	6.0	3.0	2.3	0.36
	ASWB-350	6.6	29.6	38.0	31.3	16.2	4.1	5.6	2.8	1.9	0.38
	ASW-350	8.3	36.8	29.4	30.8	19.6	5.0	8.0	4.3	3.0	0.29
B ²	SR2-1	4.3	188	—	—	—	—	—	—	—	—
	SR2-2	3.7	159	40.9	25.4	16.8	4.1	6.9	3.1	2.7	0.41
	SR2-3	3.5	151	34.6	27.2	20.4	4.5	8.1	3.0	2.3	0.35
	SR2-4	3.3	142	35.6	26.2	19.0	4.3	8.1	3.6	3.2	0.36
C ²	SR1-1	5.4	118	67.0	19.4	7.8	1.4	2.6	1.0	0.9	0.67
	SR1-2	3.9	85	65.6	19.3	8.5	1.5	3.0	1.1	1.0	0.66
D ²	K1-3	15.7	181	57.5	26.0	10.5	1.7	2.6	1.0	0.6	0.58
	K1-4	20.3	233	54.4	26.6	11.8	2.1	3.1	1.3	0.7	0.54
E ²	K1-5	7.3	209	—	—	—	—	—	—	—	—
	K1-6	6.4	182	—	—	—	—	—	—	—	—

a) 粗体显示的结果为对照实验. 斜体的两个结果表明它们的提取物产率低于相应的对照实验

表 3 C组和D组实验的全组分气体产率^{a)}

实验分组	实验编号	产率(mL g ⁻¹ TOC)										气体总产率	烃类总产率
		CO ₂	H ₂	H ₂ S	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅		
C	SR1-1	14.8	13.7	0.0	5.7	1.6	0.66	0.11	0.22	0.08	0.08	36.9	8.5
	SR1-2	15.2	0.10	2.6	5.0	1.5	0.65	0.12	0.23	0.08	0.08	25.6	7.7
D	K1-3	22.6	7.1	0.0	15.1	6.8	2.8	0.45	0.69	0.27	0.16	55.9	26.2
	K1-4	25.3	4.8	5.0	18.9	9.3	4.1	0.72	1.08	0.45	0.26	69.8	34.8

a) 粗体显示的结果为对照实验.

表 4 A组和B组实验气态产物单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^{a)}

实验分组	实验编号	装样方式	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$			
			CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃
A	ASQBW-350-1	d	-24.8	-40.3	-37.5	-33.7
	ASQBW-350-2	c	-25.4	-39.6	-36.3	-33.7
	ASWB-350	b	-25.3	-40.0	-36.4	-33.5
	ASW-350	a	-27.2	-40.8	-36.1	-33.4
B	SR2-1	e	-30.5	-40.4	-37.3	-34.9
	SR2-2	f	-30.4	-40.2	-36.4	-33.4
	SR2-3	c	-30.1	-40.3	-35.6	-32.8
	SR2-4	a	-31.1	-40.7	-35.1	-32.8

a) 粗体显示的结果为对照实验

非与下部的铁氧化物接触.

如前所述, 在本研究的实验条件下, MH缓冲剂中的杂质碳可能会生成CO₂, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-16‰)明显重于由沉积有机质生成的CO₂, 并且将随着此类CO₂产量的增长进一步变重.

4 讨论

4.1 MH缓冲剂在实验中的效果

含MH缓冲剂的实验SR1-1和K1-3的H₂产率较不含MH缓冲剂的对照实验SR1-2和K1-4分别增长了137和1.5倍(图4). 氢逸度受混合气体中氢分压、温压条件和逸度系数的影响. 本研究中, 部分烃类在高温下为气态, 因此难以准确估算实验条件下的氢分压. 利用已发表的Alum Shale热解实验的轻烃产率数据(Lewan和Buchardt, 1989; 李等, 2022), 我们初步估算了SR1-1、SR1-2、K1-3和K1-4在实验条件下的氢逸度依次为4.47、0.04、2.04和1.19MPa. 因为实验过程中体系内

压的气态烃贡献无法排除, 所以上面的氢逸度数据是被高估了的. 因此, 上述4个实验的真实氢逸度水平基本落在沉积盆地的氢逸度范围内(见引言部分). 这意味着本研究所用的实验技术确实可以模拟沉积盆地地质体的氢逸度水平.

同样值得注意的是, 对照组实验SR1-2和K1-4的H₂产率差异显著(图4). 实验条件上, 两者的主要区别是金管中有机质的质量不同(K1-4: 87mg; SR1-2: 46mg), 说明它们的H₂产率与TOC质量相关. 在热模拟实验过程中, H₂只可能来源于干酪根的脱氢反应, 并且之后会消耗在加氢裂解生烃反应中. 沉积有机质初始含量越高, 体系中的氢逸度越高, 并将改变不同类型反应(即脱氢和加氢裂解)的速率. 这可能导致封闭体系中残余H₂的差异. 因此, 沉积有机质作为氢源之一, 会影响含MH缓冲剂体系中氢的热力学平衡.

综上, 虽然H₂产率并无法直接代表实验过程中体系内的氢逸度水平, 但是本研究中估算的氢逸度值证实了在热模拟过程中, 含MH缓冲剂的实验体系具有

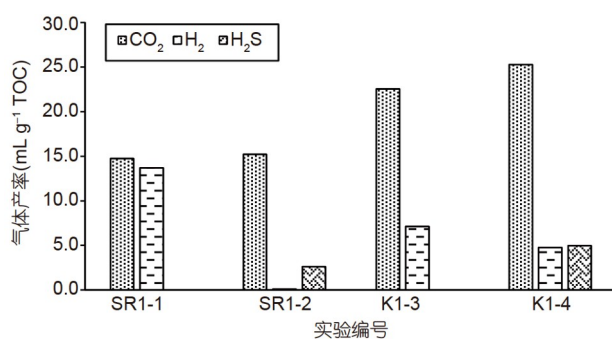


图4 C组和D组实验中无机气体的定量产率

更还原的化学环境. 与我们的实验观察一致的是, See-wald(2001)在含有烃类和MH缓冲剂的水热体系中发现了H₂含量增加的证据.

4.2 排除矿物催化效应对干酪根生烃产率增加的影响

通过对比分析A组所有实验的产率, 发现有机物与MH缓冲剂之间缺乏物理分隔的实验ASWB-350较对照组实验ASW-350的液态烃产率降低19.6%(图5a). 早前的研究中已有关于MH缓冲剂中的铁氧化物能够氧化烃类的报道. 例如, Hu等(2018)研究准噶尔盆地玛湖凹陷下三叠系百口泉组方解石胶结物, 发现其 $\delta^{13}\text{C}$ 值异常偏轻, 认为这是由于甲烷被铁、锰氧化物氧化成CO₂后形成的. Wan等(2021)也通过实验证实了这一氧化机理. 另一方面, 实验ASQBW-350-1和实验ASQBW-350-2分别用石英砂和圆形金片将样品和MH缓冲剂分隔开. 它们的可溶有机质产率较对照组依次

增加了7.1%和5.2%(图5a). 这种产率上轻微但可见的差异很可能是由于金片较薄, 无法完全防止样品与MH缓冲剂在水热体系强对流条件下的接触.

B组实验中, SR2-1和SR2-2采用嵌套装样模式, 其可溶有机质产率相对与对照组(SR2-4)而言分别增加了32.4%和12.0%. 对比而言, 用金片分隔的实验SR2-3则仅增加了6.3%(图5b). 实验SR2-1增量最多的原因可能与其样品腔设计有关. 内部小金管的上端开口高于MH缓冲剂的上表面, 热模拟过程中产生的油气大部分直接逃逸到水层之上, 避免了与底部金属氧化物的接触, 从而减少了氧化损失.

Jin等(1999)利用火成岩中橄榄石矿物粉末, 研究其在水热条件下对干酪根生烃的影响. 结果表明实验中矿物中Fe²⁺转化为Fe₃O₄并释放氢气. 因此, 他们将其研究中所观察到的生烃产率增加的因素归结与额外氢供给和矿物催化效应. 本研究中, 任何潜在的矿物催化作用均被有机物和MH缓冲剂之间的物理分隔所排除, 所以生烃产率增加的唯一合理解释就是外源氢的贡献.

4.3 高氢逸度通过加氢裂解路径促进生烃

A组和B组的所有实验中, 烃类气体相对含量按照甲烷、乙烷和丙烷的次序依次降低, 并且稳定碳同位素分析揭示了CO₂(-24.8~-31.1‰)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值重于甲烷(-39.6~-40.8‰)、乙烷(-35.1~-37.5‰)和丙烷(-32.8~-33.7‰)(图6和表4). 这种气态单体烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值随着碳数增加而变重的现象与通常沉积有机质热演化生成气态烃的地球化学行为一致(Waples和Tornheim,

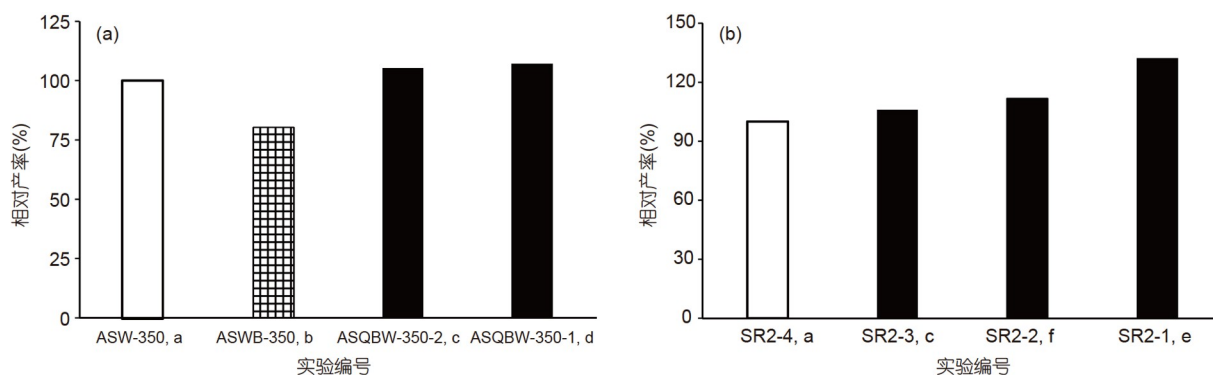
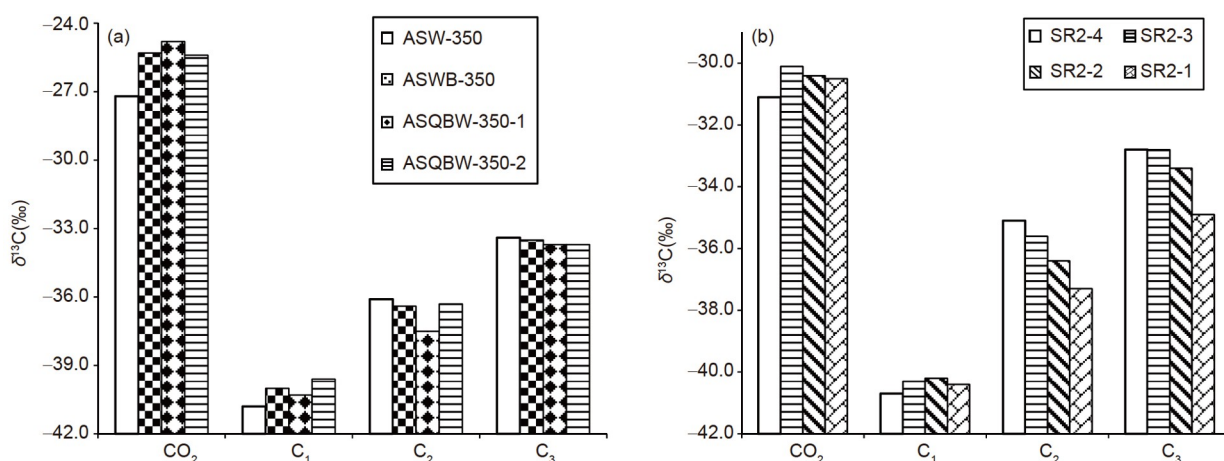


图5 实验A组(a)和B组(b)的可溶有机质产率相对产率

横坐标为实验编号和对应的装样设计. 设计(a)为对照组(空心), 其相对产率为100%; 设计(c)~(e)为含MH缓冲剂的实验, 其相对产率增加(实心); 而设计(b)的相对产率降低(网格)

图6 CO₂和C₁~C₃的δ¹³C值

(a) A组实验; (b) B组实验

1978; Liu等, 2004). 然而, 与对照组实验结果相比, 含MH缓冲剂的实验中, CO₂和甲烷的δ¹³C值变重, 而乙烷和丙烷的δ¹³C值变轻. 这意味着不同种类的气态产物可能拥有不同的反应路径.

4.3.1 CO₂生成机理

在本研究的实验条件下, CO₂的生成有四条路径:

(1) 沉积有机质脱羧反应. CO₂的氧来自与干酪根本身. 该反应通常发生在成岩作用阶段和后生作用阶段早期(Tissot和Welte, 1984).

(2) MH缓冲剂中的痕量杂质碳与磁铁矿或赤铁矿在水热条件下反应生成的CO₂.

(3) 含水热解过程中, 沉积有机质发生的水化反应. 烃类经过一系列脱氢、水化和脱羧反应. 该过程中所生成CO₂的氧来自于水(Lewan, 1997; Seewald, 2001). 因此, Seewald(2003)提出过一个总反应式: $RCH_2CH_2CH_3 + 4H_2O \rightarrow R-H + 2CO_2 + CH_4 + 5H_2$.

(4) 铁氧化物与沥青或烃类之间的氧化反应(Hu等, 2018; 马向贤等, 2014).

由路径(1)和(2)生成的CO₂, 其产率仅与反应物(沉积有机质和MH缓冲剂)的化学性质有关. 在相同的温压条件下, 产率不变. 路径(3)和(4)在含MH缓冲剂的实验体系中构成了对CO₂产率的竞争关系, 因为只有路径(4)能增加CO₂的产率. 同时, 利用B组和C组的实验数据, 对实验SR1-1中有机成因CO₂的δ¹³C值进行校正, 发现其轻于对照组实验SR1-2中的对应值. 这表明

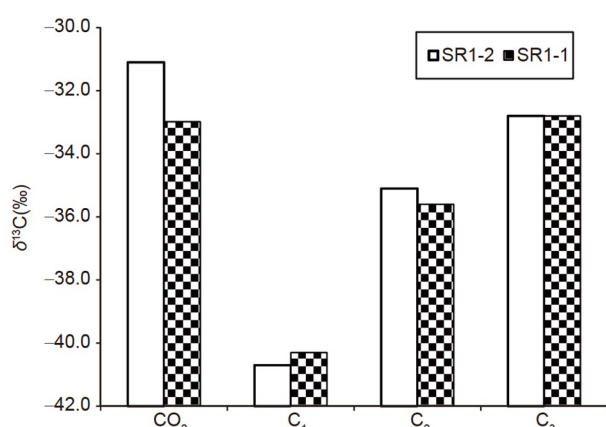
SR1-1中CO₂的同位素分馏程度高于同体系中的乙烷和丙烷(图7). 这是因为路径(3)在含MH缓冲剂实验中氢逸度更高, 导致CO₂的生成速率降低(Seewald, 2001).

由于路径(3)的反应位点与C-O键相关, 所以会优先将轻烃中的¹²C以CO₂的形式反应掉(特别是在乙酸进行脱羧反应的步骤), 而导致残留碳中的δ¹³C值更重. 并且, 还原条件越强, 反应速率越低, 路径(3)的同位素分馏程度越高. 最终, 甲烷作为路径(3)的残留产物, 其δ¹³C值会随着氢逸度增加而变重.

4.3.2 生烃机理

值得注意的是, 路径(3)的反应速率随着氢逸度的增加而降低, 也会导致该路径的生烃速率降低(Seewald, 2003). 因此, 含MH缓冲剂的实验中气态烃产率的增加意味着存在其他的生烃路径. 含MH缓冲剂的实验中, 乙烷和丙烷的δ¹³C值轻于其在对照组实验的δ¹³C值. 这与一般人工加氢裂解实验的烃类地球化学行为一致. 因此, 我们认为含MH缓冲剂实验中的生烃产率增量就是基于加氢裂解反应.

另一方面, 含MH缓冲剂实验与对照组实验相比, 烃类气体具有更高的干燥系数和更大的H/C(表2). 这与我们的推测相符: 在MH缓冲剂所限定还原性更强的环境下, 倾向于形成H/C更大的产物, 尤其是甲烷. Jin等(1999)分析了褐煤和湖相页岩在水热裂解实验后的气态产物成份, 发现与对照组实验产物相比, 样品与沸石或橄榄石混合体系实验中, 烃类气体产物的干燥


 图7 校正后的C组实验 CO_2 和 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

系数更大, H_2 含量也更高. 这进一步证实了我们的推测.

4.3.3 干酪根生烃始于脱氢反应

含MH缓冲剂的实验中, 加氢裂解导致了生烃增量, 而且很可能对照组中绝大部分可溶有机质的生成机理也是如此. 因此, 干酪根生烃的过程至少可以分解成两类基元反应: (1) 脱氢反应生成H自由基或 H_2 ; (2) 加氢裂解形成可溶有机质小分子. H_2 作为重要的中间产物, 在体系中必然会有一定的丰度. 如果 H_2 被其他反应消耗, 那么干酪根的加氢裂解反应则必然减少. 在特定的封闭体系内, 热模拟实验初期干酪根丰度越高, 氢逸度也会越高. 如果体系氢逸度高于氧化还原缓冲剂所限定的氢逸度时, 那么额外的 H_2 会被缓冲剂所消耗. 最终, 干酪根的生烃产率会降低. 为了验证以上的推测, 我们设计了D组和E组实验.

D组和E组实验所用的样品腔型号、温压条件、干酪根样品和缓冲剂类型都完全一样. 唯一的区别是干酪根的初始质量. D组实验取了200mg干酪根(TOC约为87mg), 而E组实验只用了80mg干酪根(TOC约为35mg). 与对照组实验K1-4相比, 实验K1-3生成烃类气体各组分产率均减少, 并且其总产率减少了 8.6mL g^{-1} TOC(表2), 并且其可溶有机质产率同样降低了22.3%(图8). 相反, 含MH缓冲剂的实验K1-5, 其可溶有机质产率为 209mg g^{-1} TOC, 较对照组实验K1-6的 182mg g^{-1} TOC产率增加了14.9%. 实验结果与上述理论推测相一致.

综上所述, 含MH缓冲剂的实验体系中生烃产率

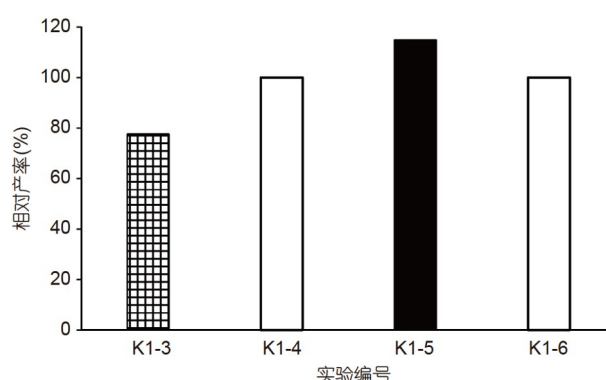


图8 D组和E组实验可溶有机质的相对产率

增加的主要机理是加氢裂解. 气态烃产物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是加氢裂解和 CO_2 生成路径(3)的综合体现. 这些实验观察暗示了干酪根生烃过程包含脱氢反应生成游离氢以及之后的加氢裂解生烃反应.

4.4 沉积盆地氢逸度水平下的生烃行为

沉积有机质热演化是一个歧化反应的过程, 伴随着有机C原子的氧化与还原反应(Helgeson等, 2009). 其中, 干酪根加氢裂解生成石油是还原反应路径. 虽然本研究中所用的氢逸度水平与自然沉积盆地条件同样低, 但是依然可以看到它对生烃是有促进作用的.

沉积盆地中氢气生成的路径都与水相关. 最普遍的一种是水-岩相互作用. 水与橄榄石、菱铁矿、磁黄铁矿或磁铁矿反应都可能产生氢气. 例如, 橄榄石矿物中富含氢或甲烷的流体包裹体是分布广泛的橄榄岩蛇纹石化过程的证据(Klein等, 2019). 巴西Solimoes盆地中菱铁矿水解反应产生的氢可能对天然气的生成有贡献, 该观点获得了同位素和热模拟实验的证据支持(Milesi等, 2015, 2016). 另一方面, 南非Witwatersrand盆地深部硅质碎屑和火山岩地质体的裂隙水中 H_2 浓度远远高于浅部地下水或海相沉积物中的浓度, 这些高浓度 H_2 可能是基岩中的铀、钍和钾的放射性衰变导致水发生辐解而生成的(Lin等, 2005).

无论 H_2 是由水-岩相互作用还是水的辐解效应生成的, 其高活性导致所处体系能快速达到对应的热化学平衡状态. 例如, Kishima和Sakai(1984)利用Dickson型封闭水热装置研究了含MH缓冲剂体系中 H_2 含量与时间的关系. 300°C 时, 体系中的氢浓度可以在12h之内达到平衡态水平. 同样, 水的辐解反应可在更短的时间

内达到平衡态. Agayev等(2019)在100、200和400℃条件下,研究了 ZrO_2 和 Al_2O_3 存在的体系内辐射、热和催化效应对水分解反应的影响.结果表明辐射效应使得水的分解平衡常数增高,进而导致氢的辐解产率增加.同时,因为体系抵达平衡所需的时间变短,所以水分解的速率也增加了.较干酪根热分解生烃而言,特殊的无机环境供氢的速率满足生烃反应对氢的消耗.

沉积盆地内的水-无机矿物相互作用能够提供并维持一定的氢逸度水平,其大小满足促进沉积有机质生烃的门槛.有机-无机相互作用的潜在生烃机理表明沉积盆地的外源氢可以参与沉积有机质的生烃过程.这种新的理解会拓展由Tissot和Welte(1984)提出的传统油气生成理论的内涵.因此,与沉积有机质类型和化学组成一样,由无机水-岩体系所限定的氧化还原条件也是预测烃源岩的生烃行为必须考虑的因素之一.

4.5 对超深层油气勘探的启示

在沉积盆地中,自然矿物组成的氧化还原缓冲剂有MH、PPM和FMQ(铁橄榄石-磁铁矿-石英).在水热条件下,特定的氧化还原矿物缓冲剂所对应的氢逸度水平会随着温压条件的升高而增加.随着地层加深,水-岩体系所限定的氢逸度不断升高,有可能使得高-过成熟沉积有机质通过加氢裂解反应生成更多的烃类物质,从而沉积盆地中的生烃下限可能进一步向下延伸.

为了验证该假设,我们选取了高熟的Alum Shale组烃源岩做了探索性实验.样品采自丹麦Bornholm,其TOC约为5wt%.岩石热解分析表明其 S_2 小于 0.3mg g^{-1} ,HI小于 5mg g^{-1} TOC.由于 S_2 太低,因此测得的 T_{max} 值并不准确.该样品的成熟度用固体沥青反射率(R_b)表征,约为2.0%(Luo等, 2021).热模拟实验结果显示含MH缓冲剂的实验中,抽提物产率为 6.8mg g^{-1} 岩石,是对照组实验产率(3.0mg g^{-1} 岩石)的2倍多.因此,实验证实当高熟沉积有机质处于还原性化学环境下依然有一定的生烃潜力.

超深层油气勘探对世界油气工业发展至关重要.全球范围内,深度大于6000m的工业性油田已经发现了近200个(白国平和曹斌风, 2014).例如,著名的美国墨西哥湾Tiber油田的油气藏深达8740m;中国塔里木盆地的顺北油气藏深达7800m;轮探1井深度为8882m,并且有工业性油流和气流产出(杨海军等, 2020).另外,

在四川盆地的元坝气田深度可达6500m.同时,马深1井、川深1井和角探1井这三口风险探井打到了8000m以下.其中,在川深1井8140m的筇竹寺组烃源岩抽提物中,依然可以检测到较完整的正构烷烃分布(梁霄等, 2021).这些新发现的油气资源所处地层超出了传统的晚期干酪根生烃理论预测的范围.还原性矿物与水反应产生的无机氢会参与生烃,特别是在沉积有机质演化的后生作用阶段晚期和变生作用阶段.本研究的实验证实了体系还原性强弱对生烃产率增幅的影响.总之,本研究取得的认识在新的理论框架下促进了对生烃过程的理解.

5 结论

本文通过一系列封闭体系含水实验,以MH缓冲剂限定了体系的氧化还原条件,定量研究了氢逸度对Alum Shale组烃源岩生烃行为的影响.研究表明,沉积盆地水热条件中的氢逸度水平能够提高烃源岩的生烃产率.烃类气态产物的干燥系数升高,除甲烷外的其他主要气体产物 $\delta^{13}\text{C}$ 值均变轻,表明导致沉积有机质生烃产率增加的主要机理是加氢裂解.这种潜在的有机-无机复合生烃机制,拓展了Tissot提出的晚期干酪根成烃理论的内涵.随着地层加深,水-岩体系所限定的氢逸度不断升高.这使得生烃潜力很低的高-过成熟沉积有机质,能够通过加氢裂解反应生成更多的烃类,故沉积盆地中的生烃下限可进一步向下延伸.本研究揭示的新机理将扩大沉积有机质生烃的温压范围,为超深层油气勘探奠定理论基础.

致谢 感谢师生宝、朱雷和高硕在热模拟实验和有机地化分析测试方面给予的大力支持.

参考文献

- 白国平, 曹斌风. 2014. 全球深层油气藏及其分布规律. 石油与天然气地质, 35: 19–25
- 梁霄, 吴亮亮, 李亚丁, 黎菁, 方新焰, 蒲柏宇, 汪华, 刘树根. 2021. 川西坳陷天井山古油藏油源认识及其与深层油气成藏关系厘定. 石油实验地质, 43: 96–111
- 马向贤, 郑建京, 郑国东. 2014. 含铁矿物对褐煤生烃演化的催化作用. 天然气地球科学, 25: 1065–1071
- 杨海军, 陈永权, 田军, 杜金虎, 朱永峰, 李洪辉, 潘文庆, 杨鹏飞, 李

- 勇, 安海亭. 2020. 塔里木盆地轮探1井超深层油气勘探重大发现与意义. *中国石油勘探*, 25: 62–72
- Agayev T N, Melikova S Z, Hadzhiyeva H F. 2019. Radiation-termocatalytic processes for hydrogen production from water. *Problems Atomic Sci Tech*, 120: 50–54
- Angino E, Coveney R, Goebel E, Zeller E, Dreschhoff G. 1984. Hydrogen and nitrogen-origin, distribution, and abundance, a follow-up. *Oil Gas J*, 82: 142–146
- Boreham C J, Edwards D S, Czado K, Rollet N, Wang L, van der Wielen S, Champion D, Blewett R, Feitz A, Henson P A. 2021. Hydrogen in Australian natural gas: Occurrences, sources and resources. *APPEA J*, 61: 163–191
- Briere D, Jerzykiewicz T. 2016. On generating a geological model for hydrogen gas in the southern Taoudeni Megabasin (Bourakebougou area, Mali). Barcelona: International Conference and Exhibition. 2016. Society of Exploration Geophysicists and American Association of Petroleum. 342
- Burnham C W, Holloway J R, Davis N F, Burnham C W, Holloway J R, Davis N F. 1969. Thermodynamic Properties of Water to 1000°C and 10000 Bars. *Geol Soc Am Sp Paper*, 132: 1–96
- Chou I M. 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *Am J Sci*, 286: 638–658
- Coveney Jr R M, Goebel E D, Zeller E J, Dreschhoff G A, Angino E E. 1987. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bull*, 71: 39–48
- Deville E, Prinzhofer A. 2017. Hydrogène naturel: La prochaine révolution énergétique? Belin éditeur
- Frery E, Langhi L, Maison M, Moretti I. 2021. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *Int J Hydrogen Energy*, 46: 31158–31173
- Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: Lindsley D H, ed. *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. New York: De Gruyter. 1–10
- Guelard J, Beaumont V, Rouchon V, Guyot F, Pillot D, Jézéquel D, Ader M, Newell K D, Deville E. 2017. Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochem Geophys Geosyst*, 18: 1841–1865
- Guelard J. 2016. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: Exemple d’une interaction gaz/eau/roche au Kansas. Paris 6
- He K, Zhang S C, Mi J K, Zhang W L. 2018. The evolution of chemical groups and isotopic fractionation at different maturation stages during lignite pyrolysis. *Fuel*, 211: 492–506
- Headlee A. 1962. Hydrogen sulphide, free hydrogen are vital exploration clues. *World Oil*, 155, 6: 78–89
- Helgeson H C, Richard L, McKenzie W F, Norton D L, Schmitt A. 2009. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 594–695
- Hewitt D A. 1977. Hydrogen fugacities in Shaw bomb experiments. *Contr Mineral Petrol*, 65: 165–169
- Holland H D. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 3811–3826
- Hu W X, Kang X, Cao J, Wang X L, Fu B, Wu H G. 2018. Thermochemical oxidation of methane induced by high-valence metal oxides in a sedimentary basin. *Nat Commun*, 9: 5131
- Huang X W, Jin Z J, Liu Q Y, Meng Q Q, Zhu D Y, Liu J Y, Liu J Z. 2021. Catalytic hydrogenation of post-mature hydrocarbon source rocks under deep-derived fluids: An example of early Cambrian Yurtus Formation, Tarim Basin, NW China. *Front Earth Sci*, 9: 9
- Jin Q, Xiong S S, Lu P D. 1999. Catalysis and hydrogenation: Volcanic activity and hydrocarbon generation in rift basins, eastern China. *Appl Geochem*, 14: 547–558
- Jin Z J, Zhang L P, Yang L, Hu W X. 2004. A preliminary study of mantle-derived fluids and their effects on oil/gas generation in sedimentary basins. *J Pet Sci Eng*, 41: 45–55
- Johnsgard S K. 1988. The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the midcontinent rift system. University of Kansas, Geology
- Kishima N, Sakai H. 1984. A simple gas analytical technique for the Dickson-type hydrothermal apparatus and its application to the calibration of MH, NNO and FMQ oxygen buffers. *Geochem J*, 18: 19–29
- Klein F, Grozeva N G, Seewald J S. 2019. Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 116: 17666–17672
- Levshounova S P. 1991. Hydrogen in petroleum geochemistry. *Terra Nova*, 3: 579–585
- Lewan M D, Burchard B. 1989. Irradiation of organic matter by uranium decay in the Alum Shale, Sweden. *Geochim Cosmochim Acta*, 53: 1307–1322
- Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim Cosmochim Acta*, 61: 3691–3723
- Li K, Zhao Z Z, Lu H, Liu X R, Peng P A, Hsu C S. 2022. Effects of inherent pyrite on hydrocarbon generation by thermal pyrolysis: An example of low maturity type-II kerogen from Alum shale formation, Sweden. *Fuel*, 312: 122865
- Lin L H, Hall J, Lippmann-Pipke J, Ward J A, Sherwood Lollar B, Deflaun M, Rothmel R, Moser D, Gihring T M, Mislowack B, Onstott T C. 2005. Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochem Geophys Geosyst*, 6: Q07003
- Liu D Y, Liu J Z, Peng P A, Shuai Y H. 2004. Carbon isotope kinetics of gaseous hydrocarbons generated from different kinds of vitrinites.

- Chin Sci Bull*, 49: 72–78
- Liu Q Y, Jin Z J, Meng Q Q, Wu X Q, Jia H C. 2015. Genetic types of natural gas and filling patterns in Daniudi gas field, Ordos Basin, China. *J Asian Earth Sci*, 107: 1–11
- Lollar B S, Onstott T C, Lacrampe-Couloume G, Ballentine C J. 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516: 379–382
- Love G D, McAulay A, Snape C E, Bishop A N. 1997. Effect of process variables in catalytic hydrolysis on the release of covalently bound aliphatic hydrocarbons from sedimentary organic matter. *Energy Fuels*, 11: 522–531
- Luo Q Y, Hao J Y, Skovsted C B, Xu Y H, Liu Y, Wu J, Zhang S N, Wang W L. 2018. Optical characteristics of graptolite-bearing sediments and its implication for thermal maturity assessment. *Int J Coal Geol*, 195: 386–401
- Luo Q Y, Zhang L, Zhong N N, Wu J, Goodarzi F, Sanei H, Skovsted C B, Suchý V, Li M J, Ye X Z, Cao W X, Liu A J, Min X, Pan Y Y, Yao L P, Wu J. 2021. Thermal evolution behavior of the organic matter and a ray of light on the origin of vitrinite-like maceral in the Mesoproterozoic and Lower Cambrian black shales: Insights from artificial maturation. *Int J Coal Geol*, 244: 103813
- McCarthy Jr J, Cunningham K, Roberts A, Dietrich J. 1986. Soil Gas Studies Around Hydrogen-Rich Natural Gas Wells in Northern Kansas. US Geological Survey
- Milesi V, Guyot F, Brunet F, Richard L, Recham N, Benedetti M, Dairou J, Prinzhofer A. 2015. Formation of CO₂, H₂ and condensed carbon from siderite dissolution in the 200–300°C range and at 50MPa. *Geochim Cosmochim Acta*, 154: 201–211
- Milesi V, Prinzhofer A, Guyot F, Benedetti M, Rodrigues R. 2016. Contribution of siderite-water interaction for the unconventional generation of hydrocarbon gases in the Solimões basin, north-west Brazil. *Mar Pet Geol*, 71: 168–182
- Moore B J, Sigler S. 1987. Analyses of natural gases, 1917–85. US Department of the Interior, Bureau of Mines
- Prinzhofer A, Tahara Cissé C S, Diallo A B. 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int J Hydrogen Energy*, 43: 19315–19326
- Robie R A, Hemingway B S. 1995. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ pascals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington: U.S. Government Printing Office
- Rogers G S. 1921. Helium-bearing Natural Gas. Washington: U.S. Government Printing Office
- Sahu R, Song B J, Im J S, Jeon Y P, Lee C W. 2015. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *J Industrial Eng Chem*, 27: 12–24
- Seewald J S. 1994. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, 370: 285–287
- Seewald J S. 1996. Mineral redox buffers and the stability of organic compounds under hydrothermal conditions. *MRS Proc*, 432: 317
- Seewald J S. 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 1641–1664
- Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426: 327–333
- Shaw H R, Wones D R. 1964. Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressures to 3000 atm. *Am J Sci*, 262: 918–929
- Shcherbakov A, Kozlova N. 1986. Occurrence of hydrogen in subsurface fluids and the relationship of anomalous concentrations to deep faults in the USSR. *Geotectonics*, 20: 120–128
- Smith N J P, Shepherd T J, Styles M T, Williams G M. 2005. Hydrogen exploration: A review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. *Pet Geol Conf Ser*, 6: 349–358
- Smith N. 2002. It's time for explorationists to take hydrogen more seriously. *First Break*, 20: 246–253
- Speight J G. 2004. New approaches to hydroprocessing. *Catal Today*, 98: 55–60
- Stevens T O, McKinley J P. 1995. Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers. *Science*, 270: 450–455
- Stevens T O, McKinley J P. 2000. Abiotic controls on H₂ production from basalt-water reactions and implications for aquifer biogeochemistry. *Environ Sci Technol*, 34: 826–831
- Tissot B, Welte D H. 1984. Petroleum Formation and Occurrence. 2nd ed. Berlin: Springer
- Wan Y, Bourdet J, Hu W X, Kang X, Heath C, Qiu Y, Gao W L, Wang X L. 2021. Experimental investigations on the thermochemical oxidation of *n*-alkane and alcohol compounds by MnO₂ and Fe₂O₃ at temperatures up to 325°C. *Chem Geol*, 559: 119982
- Waples D W, Tornheim L. 1978. Mathematical models for petroleum-forming processes: Carbon isotope fractionation. *Geochim Cosmochim Acta*, 42: 467–472
- Wood B L. 1972. Metamorphosed ultramafites and associated formations near Milford Sound, New Zealand. *New Zealand J Geol Geophys*, 15: 88–128
- Wu J, Fang P, Wang X C, Li B T, Liu K Y, Ma X Z, Li S J, Li M J. 2020. The potential occurrence modes of hydrocarbons in asphaltene matrix and its geochemical implications. *Fuel*, 278: 118233

- Wu J, Koga K T. 2013. Fluorine partitioning between hydrous minerals and aqueous fluid at 1 GPa and 770–947°C: A new constraint on slab flux. *Geochim Cosmochim Acta*, 119: 77–92
- Zgonnik V. 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Sci Rev*, 203: 103140
- Zhang S C, Mi J K, He K. 2013. Synthesis of hydrocarbon gases from four different carbon sources and hydrogen gas using a gold-tube system by Fischer-Tropsch method. *Chem Geol*, 349-350: 27–35
- Zhu X J, Chen J F, Zhang C, Wang Y X, Liu K X, Zhang T. 2021. Effects of evaporative fractionation on diamondoid hydrocarbons in condensates from the Xihu Sag, East China Sea Shelf Basin. *Mar Pet Geol*, 126: 104929

(责任编辑: 刘全有)