

前寒武纪—早古生代沉积岩显微组分分类、成因及演化

罗情勇^{1,2}, 钟宁宁^{1,2}, 李美俊^{1,2}, 吴进^{1,2}, Imran Khan^{1,2}, 张焱³, 陈清⁴, 叶祥忠⁵, 李文浩⁶,
纪文明⁶, 刘安吉^{1,2}, 郝婧玥^{1,2}, 姚立朋^{1,2,7}, 吴嘉^{1,2}

[1. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;
3. 重庆地质与矿产研究院, 重庆 400042; 4. 中国科学院南京地质古生物研究所和生物演化与环境卓越中心 现代古生物学和地层学国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 5. 重庆市地质矿产勘查开发局 107地质队, 重庆 404100; 6. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 7. 南宁师范大学 北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室, 广西 南宁 530001]

摘要:前寒武纪—早古生代沉积岩时代古老、生源简单,但有机显微组分面貌却很复杂。通过对大量国内外自然演化和人工熟化系列样品的观察和分析,基于生源、成因、沉积转化及热成熟作用4个主控因素,提出将古老沉积岩的显微组分划分为类镜质组、腐泥组、固体沥青组、动物有机碎屑组和惰质组。低成熟的古老海相烃源岩的显微组分组成以层状藻类体、沥青质体和矿物沥青基质为主;高-过成熟的古老海相烃源岩的显微组分组成以源内固体沥青为主;笔石表皮体常见于五峰组—龙马溪组页岩,是其中有机质的重要组成部分。进一步分析了其中最具有特征且以往易被忽视的显微组分的成因,前寒武纪样品中类镜质组颗粒的成因可能为早期成岩过程低等水生生物遭受微生物降解所形成;源内固体沥青为经一次运移残留在烃源岩内的可溶有机质裂解后的固体残留物或者腐泥组残余干酪根吸收同化可溶有机质后的热演化固相产物。通过自然演化系列样品和热模拟样品的综合研究,明确了中国高-过成熟的前寒武纪、寒武纪和奥陶纪—志留纪含笔石页岩有机质的“前世”分别类似于中元古代下马岭组、寒武纪 Alum 页岩和奥陶纪含笔石 Alum 页岩有机质的“今生”,提出笔石表皮体、类镜质组颗粒和源内固体沥青反射率都可以用于表征前寒武纪—早古生代海相烃源岩有机质热演化程度。

中文关键词:源内固体沥青;笔石表皮体;显微组分;前泥盆纪;有机岩石学;海相烃源岩;页岩

中图分类号:TE121.3

文献标识码:A

Classification, origins, and evolution of macerals in the Precambrian-Eopaleozoic sedimentary rocks

LUO Qingyong^{1,2}, ZHONG Ningning^{1,2}, LI Meijun^{1,2}, WU Jin^{1,2}, Imran Khan^{1,2}, ZHANG Ye³, CHEN Qing⁴,
YE Xiangzhong⁵, LI Wenhao⁶, JI Wenming⁶, LIU Anji^{1,2}, HAO Jingyue^{1,2}, YAO Lipeng^{1,2,7}, WU Jia^{1,2}

[1. National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China; 4. State Key Laboratory of Palaeobiology and Stratigraphy, Nanjing Institute of Geology and Palaeontology and Center for Excellence in Life and Palaeoenvironment, Chinese Academy of Sciences, Jiangsu, Nanjing 210008, China;
5. Geology Team No. 107, Chongqing Bureau of Geology and Minerals Exploration, Chongqing 401120, China; 6. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China; 7. Key Laboratory of Environment Change and Resources Use in Beibu Gulf (Nanning Normal University), Ministry of Education, Nanning, Guangxi 530001, China]

Abstract: This study delves into the intricate organic macerals found in ancient Precambrian-Eopaleozoic sedimentary rocks, despite their simple biotic sources. Based on the observation and analysis of a vast array of naturally- and artificially-matured rock samples from domestic and international locations, we classify the macerals according to four dominant factors, namely biogenesis, origin, sedimentary transformation, and thermal maturation. The key classes determined include vitrinite-like macerals, sapropelinites, solid bitumen, zooclasts, and inertinites. The macerals in

收稿日期:2023-05-09;修回日期:2023-08-03。

第一作者简介:罗情勇(1987—),男,博士、教授,有机岩石学与油气地球化学。E-mail: qingyong.luo@cup.edu.cn。

通信作者简介:钟宁宁(1960—),男,博士、教授,有机岩石学与油气地球化学。E-mail: nnzhongxp@cup.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(42122016,41773031,41503028);国家重点研发计划项目(2017YFC0603102)。

low-maturity marine source rocks are chiefly composed of lamalginite, bituminite, and mineral-bituminous matrix. In contrast, high- to over-mature marine source rocks predominantly contain in-source solid bitumens. Notably, graptolite periderms, as significant components of organic matter, are prevalent in the shales of the Wufeng-Longmaxi formations. We provide deeper insights into the origins of the most typical macerals prone to be overlooked previously, including vitrinite-like maceral particles and in-source solid bitumens. The vitrinite-like maceral particles in the Precambrian rock samples may arise from the microbial degradation of lower aquatic organisms during early diagenesis. In-source solid bitumens form either as solid residues arising from the cracking of soluble organic matter that remained within source rocks after primary migration or as solid-phase products during the thermal evolution of the residual kerogen of sapropelinites after absorbing and assimilating soluble organic matter. Lastly, as indicated by integrated research on the naturally- and artificially-matured rock samples, the preexisting organic matter in high to over mature Precambrian, Cambrian, and Ordovician-Silurian graptolite-bearing shales in China resemble the present-day organic matter in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation, Cambrian Alum Shale Formation, and Ordovician graptolite-bearing Alum Shale Formation, respectively. The reflectance of graptolite periderms, vitrinite-like maceral particles, and in-source solid bitumens can be utilized to characterize the thermal maturity of organic matter in the Precambrian-Eopaleozoic marine source rocks.

Key words: in-source solid bitumens, graptolite epidermis, maceral, pre-Devonian, organic petrology, marine source rock, shale

引用格式: 罗情勇, 钟宁宁, 李美俊, 等. 前寒武纪—早古生代沉积岩显微组分分类、成因及演化[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(5): 1084–1101.

DOI: 10.11743/ogg20230502.

LUO Qingyong, ZHONG Ningning, LI Meijun, et al. Classification, origins, and evolution of macerals in the Precambrian-Eopaleozoic sedimentary rocks[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(5): 1084–1101. DOI: 10.11743/ogg20230502.

沉积岩中显微组分是油气生成的物质基础,其组成决定了烃源岩的品质和生烃潜力,是评价常规和非常规油气资源潜力的关键地质参数^[1-2]。由于缺失高等植物的贡献,前寒武纪—早古生代海相沉积岩的生源贡献相对简单,以低等水生生物为主,但是实际上它们有机显微组分的面貌却很复杂。中国前寒武纪—早古生代海相沉积岩时代古老,所经历的构造和热演化历史复杂,有机质大部分处于高-过成熟阶段,化学成分和结构逐渐趋同,增加了基于化学性质和光学性质识别显微组分的难度,要追溯其成因和演化更是困难^[2-7]。正因如此,在中国提到古老海相烃源岩,往往认为它们有机质生源单一,以低等水生生物为主,便将其类比为湖相烃源岩,以“Ⅰ型”干酪根一言蔽之。

国内外学者采用不同手段研究并尝试划分了古老沉积岩的显微组分。Crick等^[8-9]研究了澳大利亚中元古代黑色页岩的显微组分组成,主要包括层状藻类体、固体沥青、矿物沥青基质和沥青铀钍矿等;斯堪的纳维亚寒武系—奥陶系 Alum 页岩显微组分主要包括藻类体、固体沥青、类镜质组颗粒、动物有机碎屑和无定形有机质等^[10-11];加拿大魁北克上奥陶统黑色页岩的显微组分主要包括固体沥青、藻类体和动物有机碎屑等^[12-13]。国外相关研究工作主要集中于描述前寒武纪

—早古生代黑色页岩中显微组分组成,并没有建立起显微组分分类体系。不同于国外,中国很多学者尝试建立古老海相沉积岩的显微组分分类体系,但是,受到热演化的影响,研究对象以高-过成熟样品为主。刘大锰等^[14]针对塔里木盆地古生界古老沉积岩干酪根和全岩进行了研究,依据生物来源和成因,将有机组分划分成4大类:原生形态有机质(含陆生形态有机质和水生形态有机质)、原生无形态有机质、次生有机质和矿物沥青基质,进一步根据沉积转化和有机质热演化作用,划分出不同的显微组分组;吴朝东等^[15]认为湘西埃迪卡拉系—寒武系黑色页岩有机质主要由有形态组分和无形态组分构成,其中,有形态组分主要包括藻类体、菌类体、浮游动物体和镜状体,而无形态组分主要包括细粒状体、碳沥青体、矿物沥青基质和微粒体;胡明霞和曹寅^[16]依据显微组分的成因及光性特征,将塔里木盆地地下古生界烃源岩有机显微组分划分成3大类:原生形态有机质、原生无形态有机质及次生有机质。由上可知,目前古老沉积岩显微组分术语的使用相对混乱,仍未取得一致的共识^[2-4,8-17],抑或是针对特定盆地特定烃源岩的研究工作,只能是以偏概全,抑或分类和术语较繁杂,操作较困难,尚未建立起适用于古老沉积岩的显微组分分类标准。

本文系统研究了国内外前泥盆纪自然演化系列样品,并结合热模拟实验样品,基于光性特征(如反射性、荧光性等)和结构特征(如形态、结构等),依据生源、成因、沉积转化和有机质热演化作用,建立了前寒武纪—早古生代沉积岩的显微组分分类系统,剖析了古老沉积岩显微组分的成因和演化特征,明确了中国高-过成熟古老海相烃源岩有机质显微组分的“前世”。

1 样品与实验

样品采自华北地区洪水庄组和下马岭组,扬子地区大塘坡组、陡山沱组、牛蹄塘组和五峰组—龙马溪组,塔里木盆地玉尔吐斯组,甘肃平凉组,巴基斯坦前寒武纪—寒武纪盐岭组和北欧寒武纪—奥陶纪 Alum 页岩等。本研究挑选了低成熟海相烃源岩和煤样完成共置热压模拟实验,包括下马岭组页岩、寒武系 Alum 页岩和奥陶系含笔石 Alum 页岩各2块,详见 Luo 等^[3-4]。

所有样品沿垂直/平行层理方向切割成小块或者粉碎至粒径 $63 \sim 1\,000\ \mu\text{m}$ 的颗粒,然后用环氧树脂进行固结,制备成岩石块/粉光片。显微组分观察和反射率测试是在配有 CRAIC 分光光度计的 Leica 4500P 显微镜或者配有 Hilgers Technisches Büro Fossil 系统的 Leica DM4 M 显微镜上完成。反射率标样包括反射率为 0.589% 的蓝宝石、0.904% 的钇铝石榴石、1.725% 的钆镱石榴石、3.080% 的立方氧化锆和 5.360% 的钛酸锶。

将岩石样品切割成长、宽约 1 cm,厚 1 ~ 2 mm 的薄片样品,先用砂纸抛光,再进行氩离子抛光。将薄片置于光学显微镜下观察,使用干物镜寻找目标有机质,采用金刚石刻画待观察有机质,最后在蔡司 Merlin 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上观察有机质的微观孔隙结构。

2 前寒武纪—早古生代显微组分分类与特征

目前,古老沉积岩的显微组分分类体系主要基于高-过成熟样品,有机质光性趋同,识别困难,导致术语相对混乱,可操作性差。本研究基于上扬子地区、华北地区、塔里木盆地、巴基斯坦与波罗的海板块低成熟和高-过成熟自然样品及人工熟化样品的有机岩石学观察,依据实用性、全面性、系统性和特征性等基本分类原则^[18-19],结合前人研究成果,提出了前寒武纪—早古生代显微组分分类方案。该分类

方案主要基于显微组分的光学性质、形态结构、生源和成因而提出,较系统地反映了前寒武纪—早古生代显微组分的面貌,有较强的实用性和可操作性。具体而言,①将光学显微镜下“肉眼可见”的各类有机质纳入分类体系中,以全面反映前寒武纪—早古生代的有机质组成面貌;②考虑各显微组分成因以及它们之间的成因联系;③前寒武纪—早古生代显微组分的生物先质主要是低等水生生物,但其显微组分组成仍然较为复杂,因此,要充分考虑早期烃源岩显微组分的特殊性;④分类标准不宜过于繁杂,应具有较强的可操作性。基于上述分类原则,考虑生源、成因、沉积转化及热成熟作用4个主控因素,将前寒武纪—早古生代显微组分分为类镜质组、腐泥组、固体沥青组、动物有机碎屑组和惰质组等5类(图1;表1)。

2.1 类镜质组

顾名思义,类镜质组因其光性特征类似于镜质组而得名,类似术语还有海相镜质组(marine vitrinite)和原沥青(protobitumen)等^[18,20-21]。类镜质组主要包括类镜质组颗粒,是一种原生的显微组分,一般呈条带状或颗粒状,顺层产出,在油浸反射光下呈灰黑色—灰白色,无荧光或弱荧光(图2),在高-过成熟时,具有强烈的各向异性。

2.2 腐泥组

与泥盆纪以后的样品类似,前寒武纪—早古生代海相烃源岩中腐泥组主要包括藻类体、沥青质体、腐泥碎屑体和矿物沥青基质(表1)。

2.2.1 藻类体

藻类体主要包括层状藻类体和结构藻类体,层状藻类体主要为丝状,而结构藻类体主要为透镜状,它们均呈顺层分布,在反射光下一般很难检出,个别呈黑色,比类镜质组颗粒的颜色更暗,在荧光下一般发黄绿色至深黄色荧光(图2,图3)。它们常见于低成熟的前寒武纪—早古生代海相烃源岩中,但是层状藻类体的含量明显要高于结构藻类体(图2,图3)。

2.2.2 沥青质体

沥青质体在反射光下为深棕色、深灰色或者黑色,荧光下为浅黄色、浅棕色或者深棕色,成熟度较高时,无荧光,难以识别,常以细粒基质形式出现,有时为薄层状、线头状或条带状等(图1)。

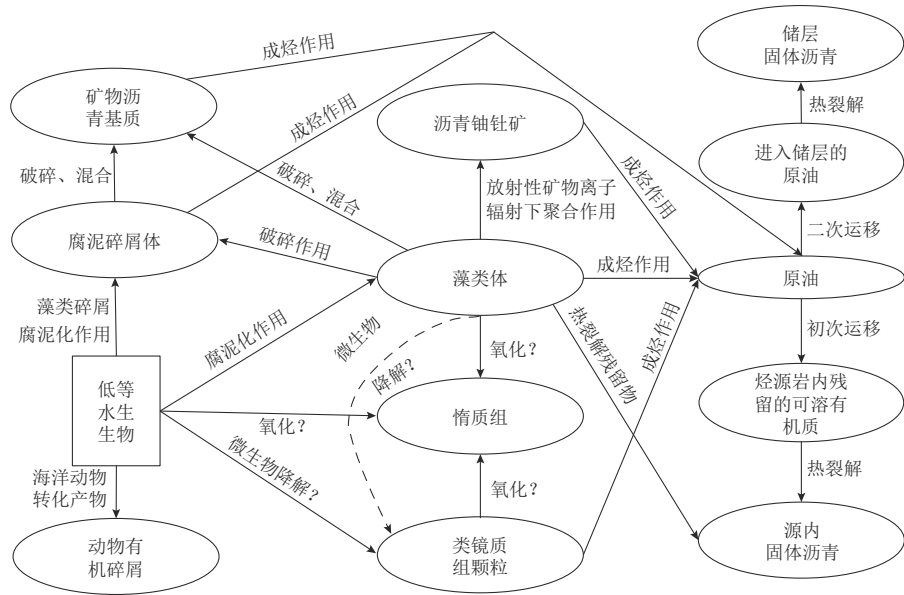


图1 前寒武纪—早古生代沉积岩中显微组分成因联系

Fig. 1 Genetic relationships of macerals in the Precambrian-Eopaleozoic sedimentary rocks

表 1 前寒武纪—早古生代沉积岩中显微组分分类

Table 1 Classification of macerals in the Precambrian-Eopaleozoic sedimentary rocks

组	组分	成因
类镜质组	类镜质组颗粒	还原环境下,低等水生生物遭受强烈的微生物降解
腐泥组	层状藻类体	浮游藻类和细菌有机质腐泥化作用产物
	结构藻类体	
	腐泥碎屑体	
	沥青质体	还原环境下,低等水生生物遭受微生物降解
动物有机碎屑组	矿物沥青基质	有机质和无机矿物在微纳米尺度上的混合物
	笔石表皮体	海洋半索动物、一些微体动物和环节动物的表皮、鄂片和骨骼等有机质的转化产物
	几丁虫囊壁体	
	虫颚有机体	
固体沥青组	源内固体沥青	石油经初次运移残留在烃源岩内的固相次生产物
	储层固体沥青	石油经二次运移进入到储集岩形成的固相次生产物
	沥青铀钍矿	藻类有机质遭受放射性矿物的离子辐射作用聚合所形成的
惰质组	惰屑体	氧化环境或再循环形成的高反射率有机质颗粒
	石墨化碎片	外源输入的强烈光学各向异性有机质碎片

2.2.3 腐泥碎屑体

腐泥碎屑体在反射光下很难观察到,在荧光下呈黄色至深黄色荧光的细小颗粒,分布较分散,大小仅几个微米(图2)。

2.2.4 矿物沥青基质

严格意义上来说,矿物沥青基质不属于有机物,而是有机质和无机矿物在微米-纳米尺度上的混合物,其中的有机质是微米-纳米级别的,因此,在反射光和

透射光下都无法观察,只在荧光下才能间接地确定它们的存在,往往呈黄绿色、黄色和橙色等不均一的荧光,其荧光强度明显要弱于相同样品中的层状藻类体(图2)。

2.3 动物有机碎屑组

依据来源的特殊性,动物有机碎屑组主要包括笔石表皮体、几丁虫囊壁体和虫颚有机体(表1)。在上扬子地区五峰组-龙马溪组页岩中常见笔石表皮体。一般认为,早古生代海相烃源岩中埋藏有机碳主要来

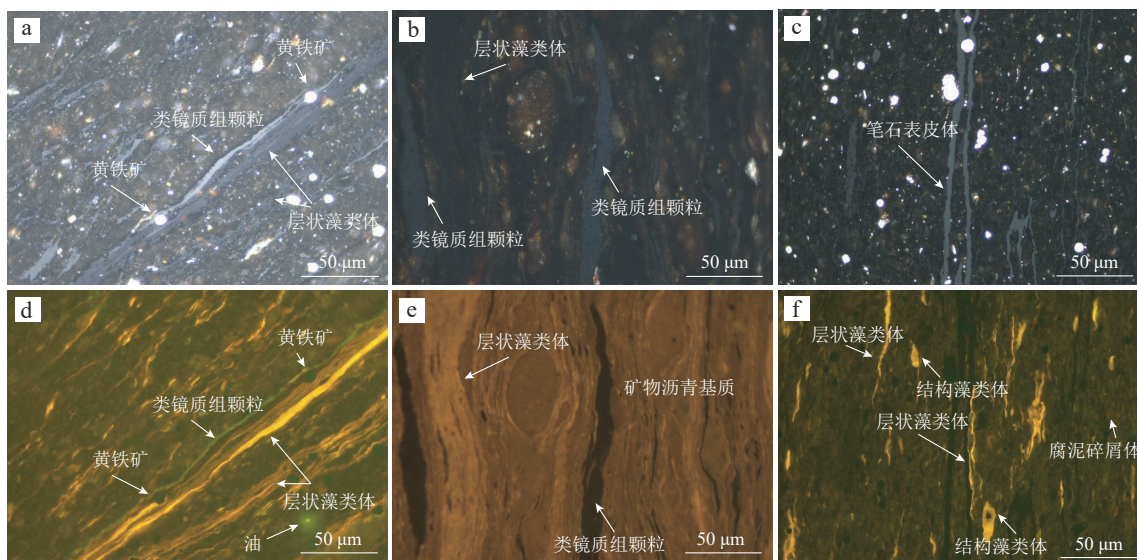


图2 前泥盆纪海相页岩典型显微组分特征照片(一)

Fig. 2 Images of typical macerals in the pre-Devonian marine shales (1)

a. 下马岭组,露头,河北下花园,反射光;b. 盐岭组,露头,巴基斯坦,反射光;c. 奥陶系 Alum 页岩,露头,瑞典,反射光;d. 视域同a图,荧光;
e. 视域同b图,荧光;f. 视域同c图,荧光

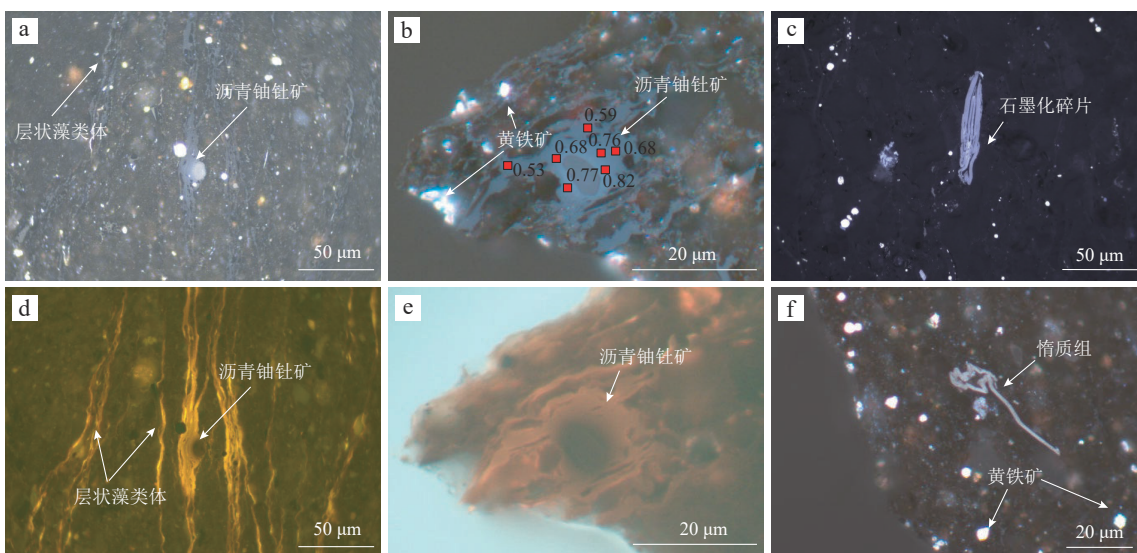


图3 前泥盆纪海相页岩典型显微组分特征照片(二)

Fig. 3 Images of typical macerals in the pre-Devonian marine shales (2)

a. 下马岭组,露头,河北下花园,反射光;b. 洪水庄组,JQ1井,埋深163.02 m,河北宽城,反射光;c. 五峰组-龙马溪组,XY5井,埋深1 741.40 m,重庆秀山,反射光;d. 视域同a图,荧光;e. 视域同b图,荧光;f. 洪水庄组,JQ1井,埋深120.63 m,河北宽城,反射光

源于海洋中初级生产者的贡献,迄今,尚未有关于消费者(动物)在较广泛区域内对埋藏有机碳有明显贡献的报道。通过从宏观肉眼到光学显微镜到扫描电镜等不同尺度的有机岩石学研究,首次发现笔石表皮有机质对五峰组-龙马溪组含笔石页岩中分散有机质的贡献可达到0~93%(表2);国外学者也报道了来源于几丁虫囊壁的有机质对加拿大上奥陶统 Utica 页

岩埋藏有机碳有重要的贡献^[22]。这些研究确认了来源于动物的有机质,在特定的地质时期和环境对沉积岩中埋藏有机碳可以有重要贡献^[22]。五峰组-龙马溪组页岩中笔石表皮体包括粒状和非粒状,以非粒状为主,非粒状笔石表皮体具有更高的随机反射率和更强的各向异性(图4;表3)。结合光学显微镜和扫描电镜观察发现笔石表皮体发育大量微米-纳米级孔

表 2 古老海相烃源岩有机质成熟度和显微组分组成特征

Table 2 Organic matter maturity and maceral compositions of pre-Devonian marine source rocks

地区	组	随机反射率 R_o /%	样品数量/个	显微组分含量/%			
				类镜质组颗粒	源内固体沥青	笔石表皮体	腐泥组
上扬子	大塘坡组	SB R_o :3.19~3.80	10	0	100	—	—
	陡山沱组	SB R_o :2.62~4.71	13	0	100	—	—
	寒武系	VLM R_o :2.24~5.49	47	< 20	> 80	—	—
	五峰组— 龙马溪组	G R_o :1.08~5.48	38	—	7~100	0~93	—
华北	洪庄子组	VLM R_o :0.68~0.78	8	< 10	—	—	> 90
	下马岭组	VLM R_o :0.43~0.68	5	< 10	—	—	> 90
塔里木	玉尔吐斯组	VLM R_o :0.85~1.61	9	< 10	> 90	—	< 10

注:SB为源内固体沥青;VLM为类镜质组颗粒;G为笔石表皮体;“—”为无数据。

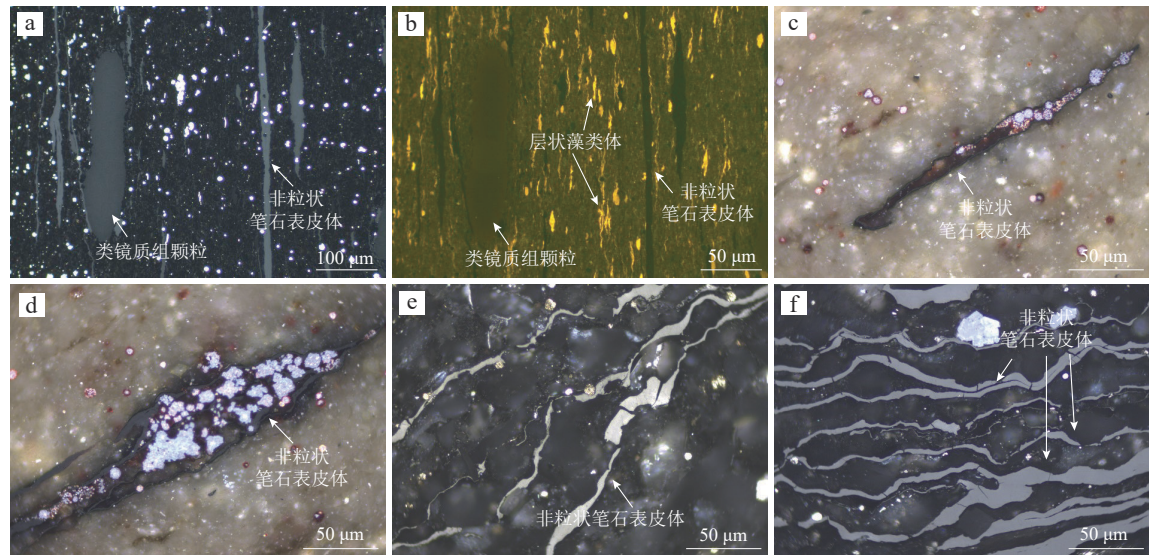


图 4 含笔石页岩典型显微组分特征照片

Fig. 4 Images of typical macerals in graptolite-bearing shales

a. 奥陶系 Alum 页岩,露头,瑞典,反射光;b. 视域同 a 图,荧光;c, d. 平凉组,露头,甘肃平凉,反射光;e. 五峰组—龙马溪组,露头,重庆沙坝,反射光;f. 五峰组—龙马溪组,XY5 井,埋深 1 743.70 m,重庆秀山,反射光

表 3 非粒状笔石表皮体、储层固体沥青、源内固体沥青和类镜质组颗粒的结构和光学特征对比^[2-3,26]

Table 3 Comparison of structures and optical characteristics of non-granular graptolite, reservoir solid bitumens, in-source solid bitumen, and vitrinite-like maceral particles^[2-3,26]

显微组分	非粒状笔石表皮体	储层固体沥青	源内固体沥青	类镜质组颗粒
结构	复杂生物结构,条带状	镶嵌状	无结构	特殊生物结构,条带状或颗粒状
产状	顺层产出	充填于孔隙和裂缝	充填于孔隙和裂缝、分散在黏土矿物里面或者呈顺层产出	顺层产出
表面特征	光滑,部分具纺锤层	较光滑	较粗糙	光滑
各向异性	强	强	弱	强
随机反射率	高	高	低	高

隙,但是孔隙半径较小,仅为几十纳米(图 5)。相对于类镜质组颗粒,在笔石表皮体经常能观察到笔石所特有的生物结构,如公共管道、纺锤层和粒状结构等(图 2,图 4;表 3)。

几丁虫囊壁体是由几丁虫的有机质空心囊壁所形成,成熟度低时,多具有各向同性的特点,成熟度较高时,可见较强的各向异性^[18,23-24],在五峰组—龙马溪组页岩中偶有检出^[2,5]。虫颚有机体是环节动物虫管颚

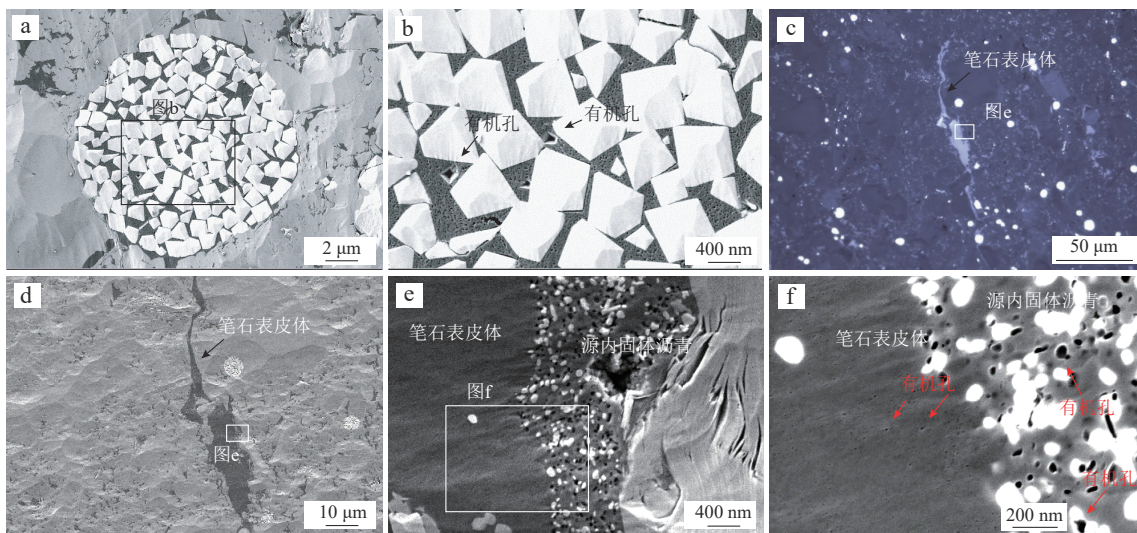


图5 重庆秀山XY5井五峰组-龙马溪组含笔石页岩有机质特征光学显微镜和扫描电镜照片(埋深1 751.95 m)

Fig. 5 Optical microscopy and scanning electron microscopy images of organic matter in graptolite-bearing shales from the Wufeng-Longmaxi formations in well XY5, Xiushan, Chongqing (burial depth: 1 751.95 m)

a, b. 扫描电镜,二次电子成像模式;b图为a图中黑框区域放大;c. 光学显微镜,反射光;d. 视域同c图,扫描电镜,二次电子成像模式;e. 为c图和d图中白框区域放大,扫描电镜,二次电子成像模式;f. 为e图中白框区域放大,扫描电镜,二次电子成像模式

部器官所形成,类似于几丁虫,具有各向同性的光学性质^[18,23-24],在本研究中未有检出。

2.4 固体沥青组

固体沥青组主要包括源内固体沥青、储层固体沥青和沥青铀钍矿(表1),沥青铀钍矿是原生显微组分,而源内固体沥青和储层固体沥青是次生显微组分。

2.4.1 源内固体沥青

源内固体沥青存在于烃源岩本身,是中国前寒武纪一早古生代高-过成熟海相烃源岩最主要的显微组分,含量最高可达90%以上,也大量存在于北美奥陶系 Utica 组、上泥盆统-下石炭统 Woodford 组和 Bakken 组、泥盆系 Marcellus 组和 Duvernay 组及下石炭统 Barnett 组等成熟、高-过成熟海相烃源岩中^[1,12,25]。源内固体沥青主要有3种产状:①无定形,主要充填于孔隙或者裂缝;②线纹状,顺层分布,其宽度明显细于类镜质组颗粒/笔石表皮体,长短不一,有些长度可达几百微米;③颗粒状,粒度较小,呈星星点点分散在黏土矿物之间(图6)。相对于类镜质组颗粒,源内固体沥青表面更粗糙,随机反射率更低,各向异性较弱(表3)^[2-3,26]。

源内固体沥青以往常被忽视,但它是构成中国南方高-过成熟海相烃源岩不溶有机质的最主要组分^[2-5,17],证实了残留在烃源岩内的可溶有机质在超深

层天然气生成中可扮演重要角色^[27-35]。本研究通过热模拟实验发现,随着加热温度的升高,源内固体沥青体积逐渐收缩,分布越来越分散^[3],这应该是由源内固体沥青的二次裂解生烃作用所致,也证实了源内固体沥青对于超深层天然气的形成有重要贡献。源内固体沥青是页岩中微米-纳米级有机孔最为发育的宿主(图5),其中孔隙分布类似于蜂窝状,面孔率较高,最高达23.85%,孔隙半径较大,分布范围在10~300 nm,峰值在10~100 nm^[36]。源内固体沥青的形成演化显著影响了泥页岩作为非常规油气源储的性质。

2.4.2 储层固体沥青

不同于源内固体沥青,储层固体沥青顾名思义主要存在于碳酸盐岩或者砂岩等储层中,填充于孔隙和裂缝中,是次生显微组分,它保留了油气形成、演化与改造的重要信息。依据各向异性发育程度,可以将储层固体沥青划分为各向同性储层固体沥青和各向异性储层固体沥青。进一步,按照形态和镶嵌结构单元,可以将各向异性储层固体沥青划分为晶粒镶嵌结构、流动状镶嵌结构、晶畴状镶嵌结构和纤维状镶嵌结构固体沥青,它们都具有非常强烈的各向异性(图7)^[37-39]。以往,国外的学者往往将源内固体沥青和储层固体沥青统称为固体沥青^[1,25,39-40],并未加以区分,实际上,如上所述,两者的产状、光性和成因是截然不同的(图6,图7;表3)。

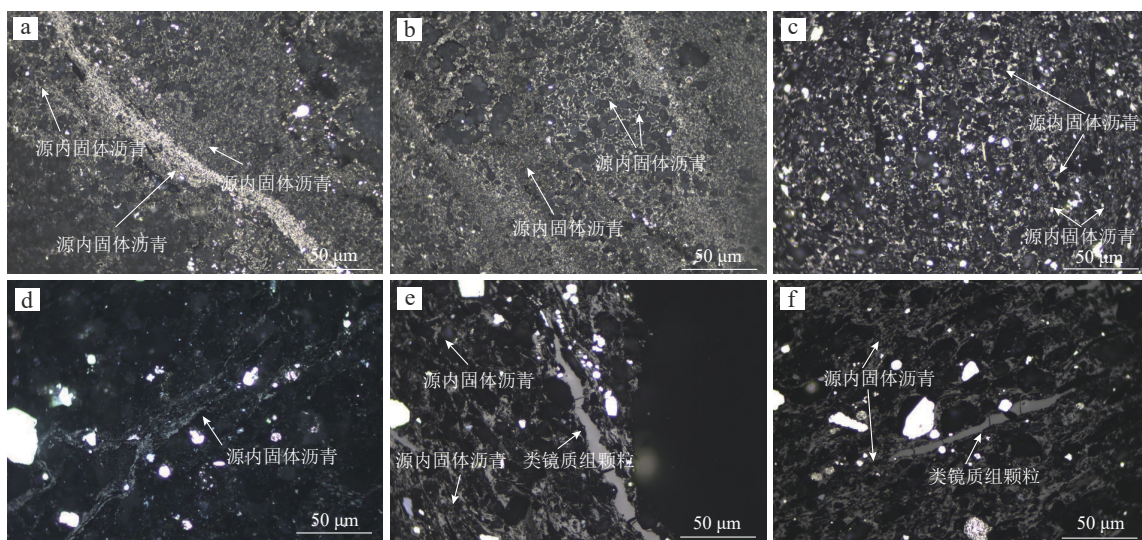


图6 典型页岩中源内固体沥青和类镜质组颗粒特征反射光照片

Fig. 6 Images of in-source solid bitumens and vitrinite-like maceral particles under reflected light in typical shales

a, b. 大塘坡组, 露头, 重庆秀山; c. 陡山沱组, 露头, 重庆秀山; d. 鲁家坪组, CQ1-6井, 埋深 591.16 m, 重庆城口;
e. 牛蹄塘组, ZK608井, 埋深 838.00 m, 重庆秀山; f. 牛蹄塘组, ZK608井, 埋深 838.00 m, 重庆秀山

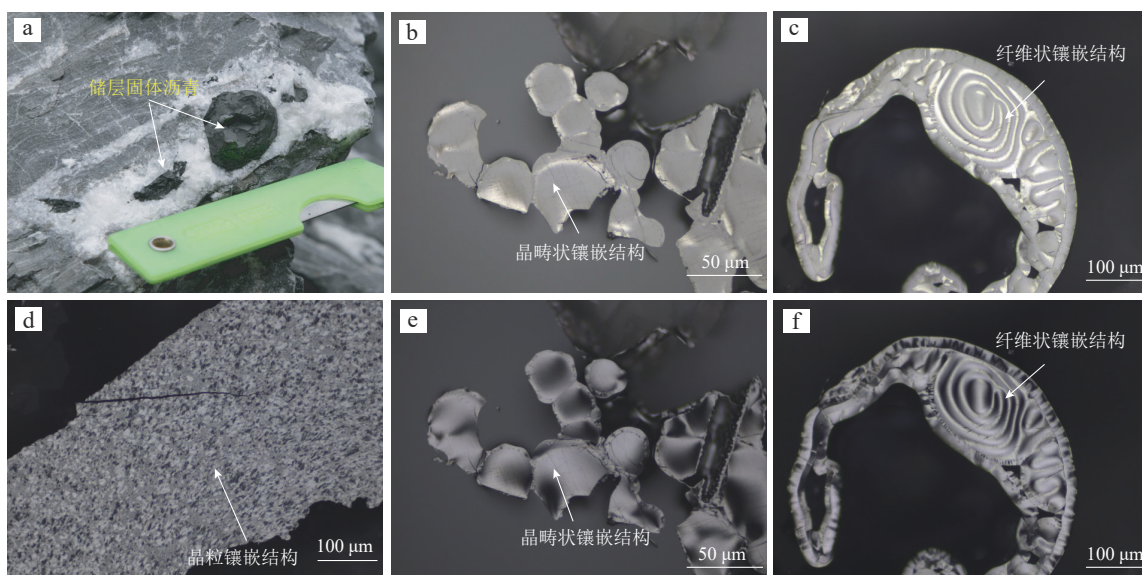


图7 白云岩中储层固体沥青特征照片

Fig. 7 Images of reservoir solid bitumens in dolomites

a. 灯影组, 露头, 湖北宜昌; b. 灯影组, GS102井, 埋深 5 175.6 m, 四川高石梯—磨溪地区, 非偏振光; c. 灯影组, GS102井, 埋深 5 175.6 m, 四川高石梯—磨溪地区, 非偏振光; d. 龙王庙组, MX12井, 埋深 4 620.1 m, 四川高石梯—磨溪地区, 偏振光; e. 视域同 b 图, 偏振光; f. 视域同 c 图, 偏振光

2.4.3 沥青铀钍矿

沥青铀钍矿是由 Ellsworth 在含 Th 和 U 元素的碳物质中首次发现的^[41]。通常检出于砂砾岩储层中, 一般呈次圆形—圆形, 有时也呈不规则形状, 直径几十微米, 含放射性矿物的颗粒和“沥青”是沥青铀钍矿的基本构成要件^[8-9, 20, 42-43], 因此, 严格意义上来说, 沥青铀钍矿并不是纯的有机物。本研究在洪水庄

组、下马岭组、盐岭组和 Alum 页岩检出了沥青铀钍矿, 其整体轮廓类似眼球状, 很容易被误认为结构藻类体。在沥青铀钍矿中, 有机质围绕着放射性微粒呈现出晕状光性特征, 在反射光下从微粒到外边缘有机质颜色逐渐变深, 反射率逐渐变低, 而在荧光下, 与微粒接触有机质不发荧光, 而外边缘有机质发强烈黄色—深黄色荧光(图 3b, e), 表明外边缘受离子辐射聚合作用较弱^[8-9, 20, 42-44]。

2.5 惰质组

惰质组在前寒武纪—早古生代地层中数量少,为次要显微组分,主要包括惰屑体和石墨化碎片(表1)。惰屑体在反射光下呈白色,各向异性较弱(图3f);而石墨化碎片在反射光下呈白色,有时明显可见两端呈沟状,各向异性很强,其随机反射率值和双反射率值远高于其他显微组分(图3c)。石墨化碎片由于在反射光下也呈白色,很易被误认成惰屑体,但是在偏振反射光下,可以很清楚地区分两者,石墨化碎片具有强烈各向异性,惰屑体各向异性很弱。

3 前寒武纪—早古生代显微组分成因

3.1 类镜质组颗粒

在下马岭组页岩中,从微米尺度上,观察到很明显的显微组分间的过渡现象:在反射光下,从黑色的层状藻类体—浅黑色的沥青质体—灰白色的类镜质组颗粒,反射率逐渐增强;相应地,在荧光下,从黄色荧光的层状藻类体—黄褐色的沥青质体—浅褐色/无荧光的类镜质组颗粒,荧光逐渐减弱(图2a,d)。Sanei等^[11]在Alum页岩中也同时观察到了黄色荧光的层状藻类体和荧光变弱的层状藻类体之间的过渡现象。Sanei等^[11]提出在缺氧的沉积物内,较强烈的微生物降解作用(如硫酸盐还原菌和产甲烷菌)会使得层状藻类体的荧光变弱,这是因为微生物容易选择性地攻击层状藻类体中的不稳定的富氢组分,导致层状藻类体变得相对贫氢,荧光变弱,而形成沥青质体。众所周知,微生物对于生存环境有较高的要求,温度要低于80℃,这个温度约对应于生油窗早期,因此,从成岩作用至深成作用早期,只要沉积物中有充足的水分和营养物质,那么微生物是能够存活的。微生物对有机质的需氧降解效率很高,最终产物为H₂O和CO₂,而微生物的厌氧降解效率较低且过程缓慢。弱荧光层状藻类体/沥青质体的检出说明这种生物降解作用与效率是不彻底的,不是一个需氧生物降解过程,而可能是一个缺氧生物降解过程。如果这种缺氧微生物降解作用持续时间更长,强度更大,那么它们就会彻底丧失荧光,反射率增强,转变成类镜质组颗粒,因此,类镜质组颗粒可能是低等水生生物遭受强烈的缺氧微生物降解作用所形成的(表1)^[3,20,44]。类似地,Synnot等^[45]报道了硫酸盐还原菌对于沥青质体的降解作用,导致其反射率升高。同时,从下马岭组页岩微米尺度上的显微组分过渡现象,

说明沉积物内的微沉积环境存在较频繁的过渡变化。

3.2 腐泥组

类似于泥盆纪以后的样品,古老海相烃源岩中腐泥组也是藻类及其它低等水生生物经历腐泥化作用的产物^[18,46]。沥青质体是有机质在还原条件下遭受缺氧微生物降解作用所形成的,沥青质体常与黄铁矿相伴生,也验证了硫酸盐还原菌对有机质的降解作用,但是沥青质体所遭受的缺氧微生物降解程度明显要弱于类镜质组颗粒,这与它们光性特征的过渡变化相吻合^[47-48]。

3.3 源内固体沥青

在高-过成熟海相烃源岩中,部分有机质经历了从固相到液相再到固相的相态转化后,源内固体沥青从无到有,在生油窗开始出现,并逐渐成为主要显微组分(图8,图9)。在源内固体沥青反射率为0.9%左右的北美海相Bakken和New Albany成熟页岩中,主要显微组分也是源内固体沥青^[1,25]。如下文4.1和4.2,在325℃加热3d后,人工熟化的下马岭组和下寒武统Alum页岩的源内固体沥青反射率介于0.76%~0.89%,源内固体沥青成为这些熟化样品中的主要显微组分^[3],与北美自然海相样品相吻合^[1,25]。从物质平衡原理来看,烃源岩中源内固体沥青的含量必然与滞留油的分布(包括含量和产状)密切相关,且其经历了生成后整个烃源岩的热演化过程^[3-4]。如上所述,源内固体沥青的产状有3种,对应形成途径也有3种:①充填于孔隙或者裂缝的源内固体沥青,无固定形态,主要来源于经一次运移残留在烃源岩内的可溶有机质裂解后的固体残留物;②从产状、数量、大小和长度来看,线纹状的源内固体沥青的成因可能与层状藻类体有关系,可能为层状藻类体裂解生油后的固相残留物吸收同化可溶有机质所形成;③分散在黏土矿物间的源内固体沥青,它们很可能为腐泥碎屑体和矿物沥青基质裂解生油后的固体残留物吸收同化可溶有机质所形成(图6)^[4]。因此,源内固体沥青的形成主要与残留在烃源岩内的分散液态烃和腐泥组的演化密切相关(图8,图9)^[3-4]。

3.4 储层固体沥青

储层固体沥青是石油经二次运移进入到储集岩形成的固相次生产物(图8,图9)。随着热蚀变作用增强,原油会依次形成各向同性的固体沥青、晶粒镶嵌结构、流动状镶嵌结构、晶畴状镶嵌结构和纤维状镶嵌结构固体沥青^[37-39,49]。

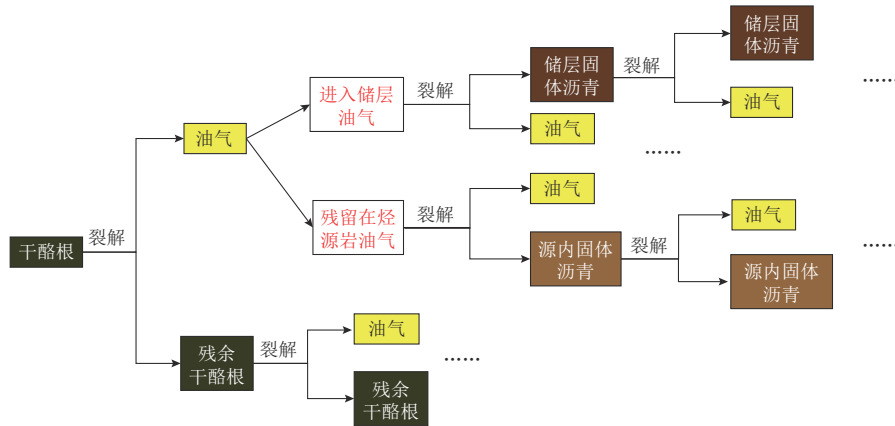


图8 源内固体沥青和储层固体沥青的形成演化与干酪根的演化关系

Fig. 8 Relationships between kerogen and the formation and evolution of in-source solid bitumens and reservoir solid bitumens

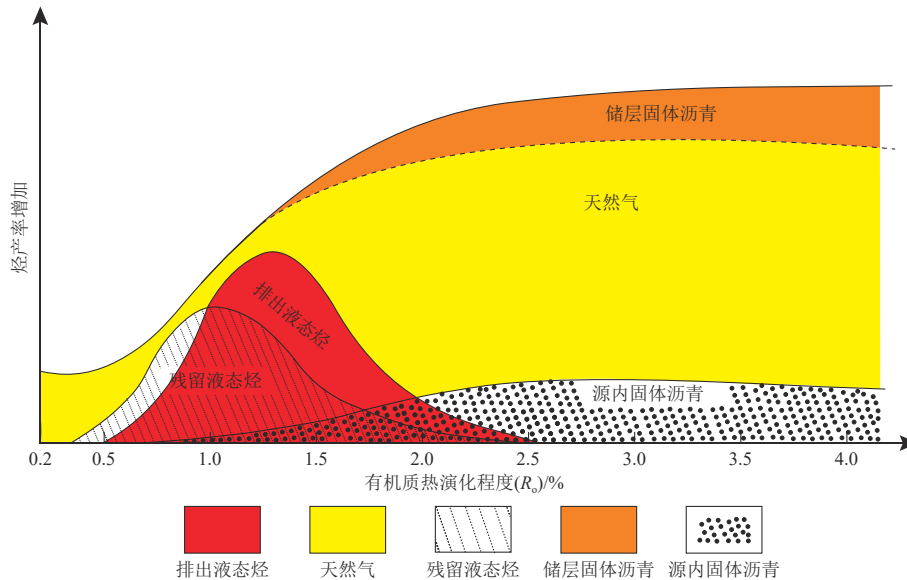


图9 源内固体沥青和储层固体沥青的形成与液态烃的演化

Fig. 9 The formation of in-source solid bitumens and reservoir solid bitumens and the evolution of liquid hydrocarbons

3.5 沥青铀钍矿

SEM-EDX(能谱扫描电镜)分析结果表明,构成沥青铀钍矿核心的放射性矿物微粒主要是独居石,还有少量的锆石^[20]。在沥青铀钍矿中,放射性矿物微粒被沥青所包裹,沥青铀钍矿中沥青的光性特征与层状藻类体相似,说明它们都是来自于菌藻类(图3)。很显然,矿物微粒是落入到沉积界面上的席状或絮状的菌藻类降解产物上,才被包裹起来的,也就是说,页岩中沥青铀钍矿是一种由菌藻类来源的有机质遭受放射性矿物的离子辐射作用所形成的地质聚合物,成因机制完全不同于储层中沥青铀钍矿^[20]。进一步根据沥青铀钍矿周围沥青的光学性质和反射率数据分布特征

(图3b),确定了放射性矿物热辐射对有机质的成熟度有一定的影响,但是影响范围较小^[20]。这是第一次在实际地质样品中,直接确定了沉积岩中放射性热对于有机质演化的影响范围。

3.6 动物有机碎屑

动物有机碎屑主要来自于无脊椎动物的残体,是海洋半索动物、微体动物和环节动物的表皮、鄂片和骨骼等的转化产物(表1)^[2,4,17-18,23-24,26,50-59]。笔石表皮体来源于笔石中抗分解而保存下来的表皮部分。几丁虫以往被认为来源于某种后生动物的卵或胚胎,最新研究表明它们可能是某种单独的微体生物^[59],几丁虫的有机质空心囊壁会形成几丁虫囊壁体^[24,53,56,60]。虫颚

有机体是环节动物虫管颚部器官所形成^[18,23-24]。

3.7 惰质组

一般认为,惰质组是高等植物木质纤维组织丝碳化作用的产物^[46]。在前泥盆纪样品中,缺失高等植物来源有机质,惰质组显然不会是这种成因。本研究提出在古老海相烃源岩中,惰质组可能是由先前藻类形成的显微组分再循环沉积的显微组分,也可能是藻类先质经过氧化作用直接形成。其中,惰屑体是氧化环境或再循环形成的高反射率有机颗粒质;而石墨化碎片是外源输入的强烈光学各向异性有机质碎片(表1)。

4 前寒武纪—早古生代显微组分组成与演化

4.1 前寒武纪海相烃源岩

中国前寒武纪低成熟海相烃源岩主要产出于华北

北部中元古代的洪水庄组和下马岭组,显微组分以层状藻类体和矿物沥青基质为主,两者含量大于90%,其次为类镜质组颗粒,含量小于10%,偶见沥青铀钍矿和惰质组(图2,图3;表2)。中国前寒武纪高-过成熟海相烃源岩主要是扬子地区新元古代大塘坡组和陡山沱组页岩,显微组分光性趋同,面貌简单,仅见源内固体沥青(图6;表2)。

由下马岭组低成熟样品的人工熟化过程可知,其显微组分组成由原始的层状藻类体、沥青质体和类镜质组颗粒为主,逐渐全部转变为源内固体沥青(图10)^[3]。在高-过成熟阶段后,人工熟化下马岭组样品的显微组分面貌类似于大塘坡组和陡山沱组高-过成熟海相烃源岩的显微组分组成(图6,图10),因此,可以推断中国前寒武纪高-过成熟海相烃源岩在低成熟时的显微组分面貌应该与现今低成熟的中元古代洪水庄组和下马岭组页岩类似,也就是主要以层状藻类体和沥青质体为主,类镜质组颗粒次之(表4)^[3]。

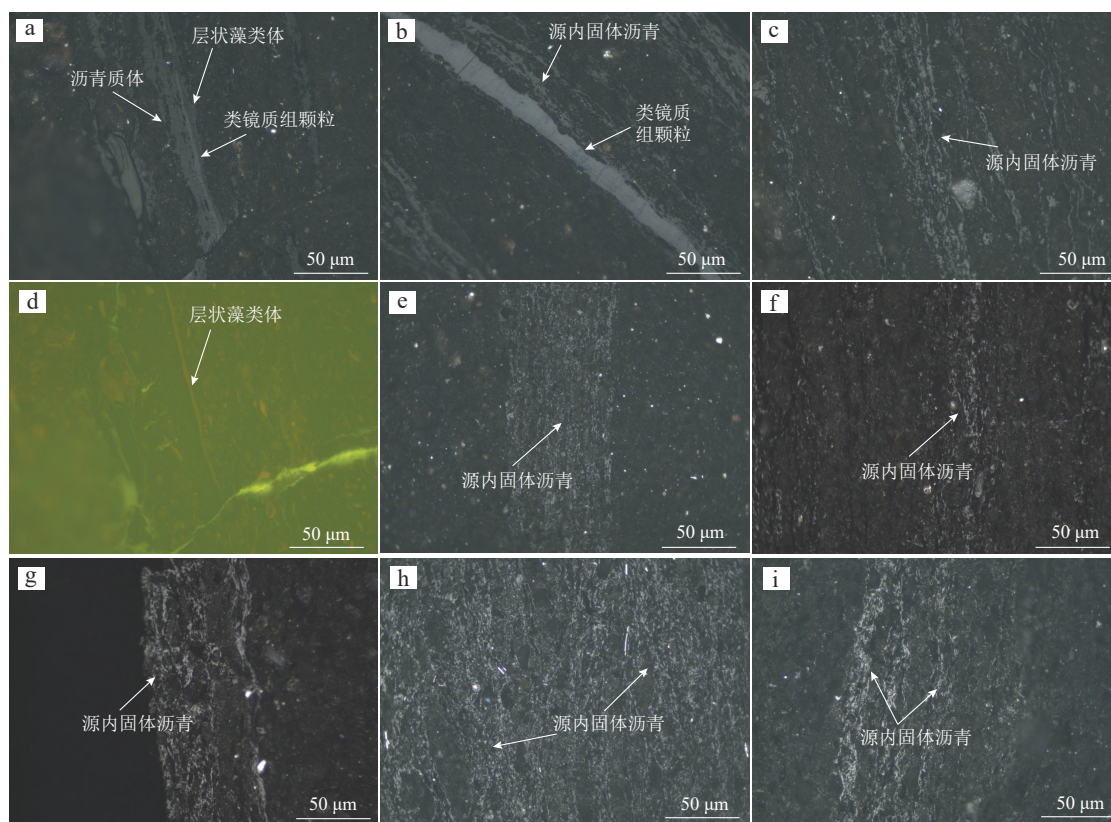


图10 不同温度下的下马岭组页岩热模拟样品显微组分特征照片(露头样品SD-XHY-6)

Fig. 10 Images of macerals in artificially-matured samples of shale from the Xiamaling Formation at different temperatures (outcrop sample SD-XHY-6)

a. 类镜质组颗粒、层状藻类体和沥青质体, 300 °C, 3 d, 反射光; b. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 325 °C, 3 d, 反射光; c. 源内固体沥青, 350 °C, 3 d, 反射光; d. 视域同a图, 300 °C, 3 d, 荧光; e. 源内固体沥青, 400 °C, 3 d, 反射光; f. 源内固体沥青, 425 °C, 3 d, 反射光; g. 源内固体沥青, 450 °C, 3 d, 反射光; h. 源内固体沥青, 500 °C, 3 d, 反射光; i. 源内固体沥青, 550 °C, 3 d, 反射光

表4 古老海相烃源岩有机质的“前世今生”及显微组分组成

Table 4 Preexisting and present-day organic matter in ancient marine source rocks and their maceral compositions

“前世”代表性地层	“前世”显微组分组成	“今生”代表性地层	“今生”显微组分组成
洪水庄组/下马岭组	以层状藻类体和矿物沥青基质为主,类镜质组颗粒和腐泥碎屑体次之,偶见沥青铀钍矿	大塘坡组、陡山沱组	全部为源内固体沥青
寒武系 Alum 页岩		牛蹄塘组	以源内固体沥青为主,类镜质组颗粒次之
奥陶系含笔石页岩	以层状藻类体和矿物沥青基质为主,笔石表皮体和腐泥碎屑体次之,偶见类镜质组颗粒	五峰组—龙马溪组	以源内固体沥青为主,笔石表皮体次之

4.2 寒武纪海相烃源岩

中国的典型寒武纪成熟海相烃源岩主要产出于塔里木盆地玉尔吐斯组。塔里木盆地什艾日克玉尔吐斯组页岩类镜质组颗粒反射率处于0.85%~1.61%,大部分仍然处于成熟阶段,显微组分组成以源内固体沥青为主,最高含量达到90%以上,类镜质组颗粒和腐泥组含量较少,基本少于10%(图11;表2)。瑞典厄兰岛地区低成熟寒武纪 Alum 黑色页岩显微组分组成主要包括了层状藻类体和矿物沥青基质,少量检出类镜质组颗粒和结构藻类体(图2)。

中国高-过成熟寒武纪海相烃源岩主要出现在扬子地区牛蹄塘组、筇竹寺组、水井沱组和鲁家坪组,塔里木盆地玉尔吐斯组等,它们的显微组分都以源内固体沥青为主,体积最高达到分散有机质的95%以上,还有少量的类镜质组颗粒(图6,图11a;表2)。丹麦博恩霍尔姆地区的高-过成熟寒武纪 Alum 页岩显微组分面貌也类似(图11a)。

瑞典厄兰岛地区低成熟寒武纪 Alum 页岩人工熟

化后,显微组分由原始的层状藻类体、矿物沥青基质和类镜质组颗粒逐渐转变为源内固体沥青和类镜质组颗粒,与现今中国和丹麦寒武纪高-过成熟海相烃源岩的显微组分组成类似(图11,图12)^[3]。这说明中国寒武纪高-过成熟的海相烃源岩在低成熟时的显微组分面貌与现今低成熟的瑞典厄兰岛地区 Alum 页岩类似,也就是以层状藻类体和矿物沥青基质为主,类镜质组颗粒和结构藻类体次之(表4)。

热模拟实验结果表明,类镜质组颗粒对温度敏感,反射率随加热温度升高而增加,正因为类镜质组颗粒的同沉积、原生特征和类镜质组性质,其反射率可以用于表征有机质成熟度^[3,6,61-62]。基于热模拟实验结果,本研究建立了垂直层理方向上类镜质组颗粒随机反射率(VLMR₀)与等效镜质体反射率(EqVR₀)的换算关系式:EqVR₀=1.07×VLMR₀-0.18^[3]。

4.3 下古生界含笔石页岩

本研究在甘肃平凉组泥质白云岩[总有机碳含量(TOC)介于0.24%~0.83%]中检出了低成熟笔石表

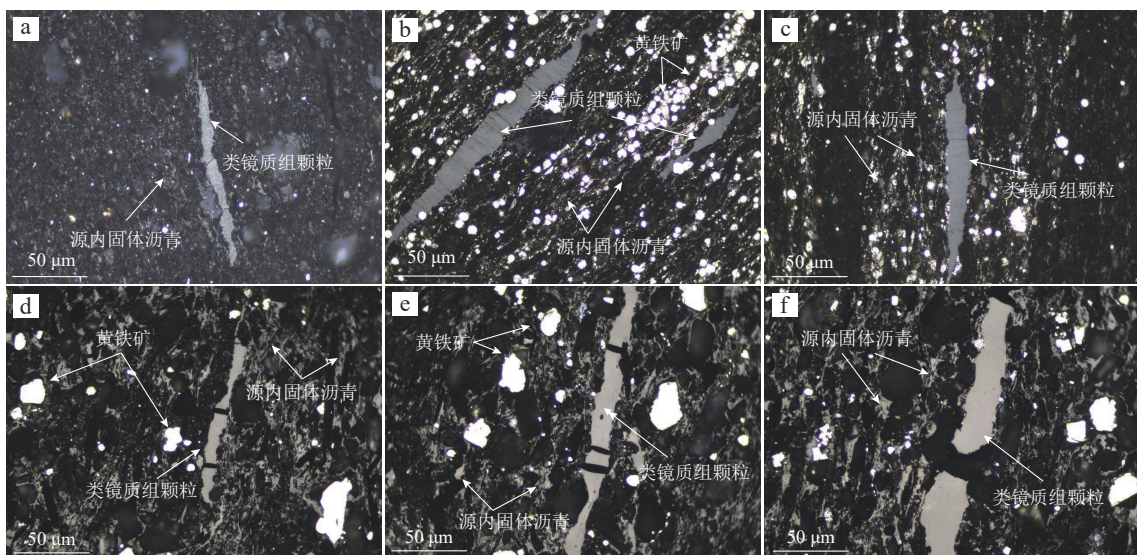


图11 寒武纪海相烃源岩中类镜质组颗粒和源内固体沥青特征反射光照片

Fig. 11 Images of vitrinite-like macerals and in-source solid bitumen under reflected light in the Cambrian marine source rocks

a. 玉尔吐斯组页岩, VLMR₀=1.04%, 露头, 新疆什艾日克; b, c. 寒武纪高-过成熟 Alum 页岩, 露头, 丹麦博恩霍尔姆岛; d-f. 高-过成熟牛蹄塘组页岩, ZK608井, 埋深838 m, 重庆秀山

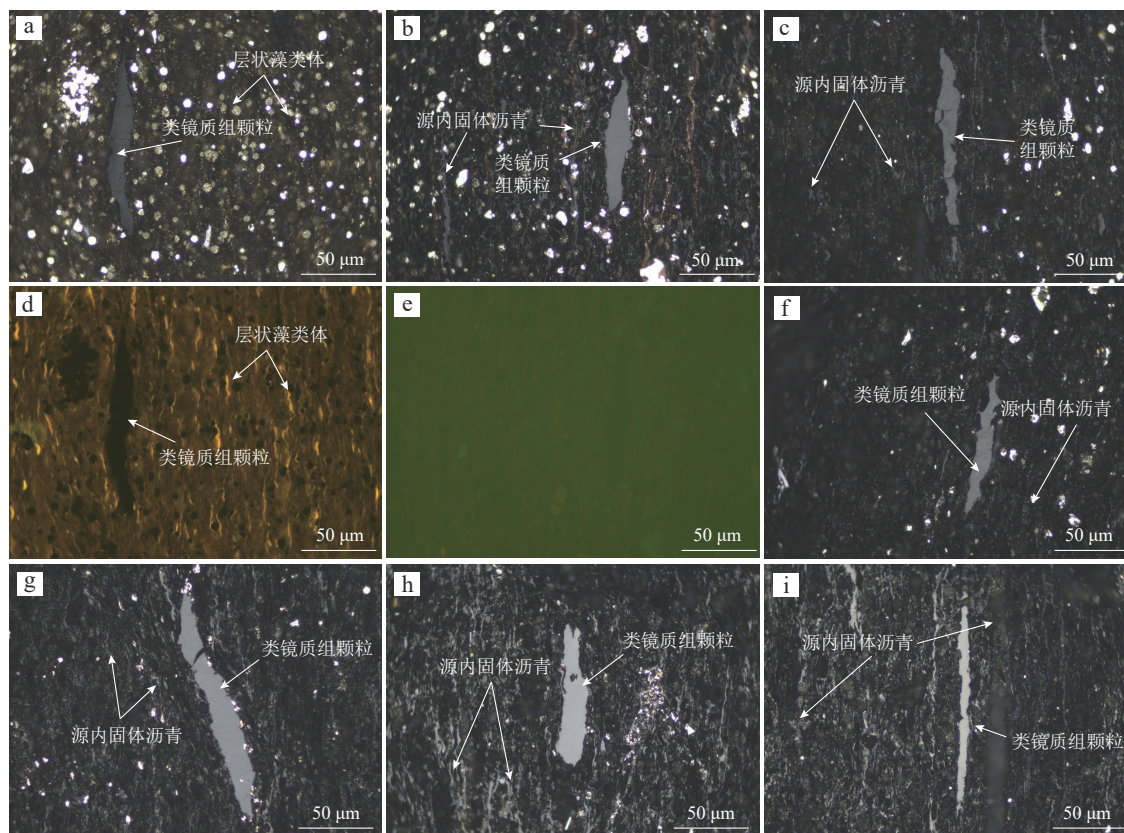


图12 不同温度下瑞典寒武纪 Alum 页岩热模拟样品显微组分特征照片(露头样品 SD-O-1)

Fig. 12 Images of macerals in an artificially-matured sample of the Cambrian Alum Shale Formation in Sweden at different temperatures (outcrop sample SD-O-1)

a. 类镜质组颗粒和层状藻类体, 300 °C, 3 d, 反射光; b. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 325 °C, 3 d, 反射光; c. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 350 °C, 3 d, 反射光; d. 视域同 a 图, 300 °C, 3 d, 荧光; e. 视域同 b 图, 325 °C, 3 d, 荧光; f. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 400 °C, 3 d, 反射光; g. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 450 °C, 3 d, 反射光; h. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 500 °C, 3 d, 反射光; i. 源内固体沥青和类镜质组颗粒, 550 °C, 3 d, 反射光

皮体, 笔石表皮体随机反射率仅为 0.48 % (图 4)。低成熟含笔石页岩更常见于高丰度的奥陶纪 Alum 页岩中 (图 4), 显微组分主要包括层状藻类体、矿物沥青基质、笔石表皮体和类镜质组颗粒, 其中层状藻类体和矿物沥青基质含量最丰富, 动物有机碎屑次之, 偶见类镜质组颗粒^[2,4]。

中国南方五峰组-龙马溪组页岩笔石表皮体反射率介于 1.08 % ~ 5.48 %, 大部分处于高-过成熟阶段^[2,17], 显微组分主要包括源内固体沥青和笔石表皮体, 笔石表皮体以非粒状为主 (图 13)。

低成熟奥陶纪 Alum 页岩样品经人工熟化后, 显微组分由初始的层状藻类体、矿物沥青基质和笔石表皮体, 最终转变为源内固体沥青和笔石表皮体 (图 14)^[4]。人工熟化后的含笔石样品的显微组分组成与高-过成熟五峰组-龙马溪组自然演化系列样品类似 (图 13, 图 14), 说明五峰组-龙马溪组样品在低成熟时, 其显微组分面貌应该类似于奥陶纪 Alum 页岩现今的面貌, 主要以腐泥组和笔石表皮体为主 (表 4)^[4]。

高-过成熟阶段笔石表皮体具有强烈各向异性, 因此, 含笔石页岩的有机质成熟度的确定往往使用笔石表皮体的最大反射率, 该参数的测试需制作定向切片样品, 且测试过程复杂, 需要旋转物台, 费时费力^[10,18,23,50-51,55,58,63-69]。前期研究工作证实了笔石表皮体随机反射率测试过程更简单、数值准确且实用, 完全可以取代笔石表皮体最大反射率, 用于表征含笔石页岩的有机质成熟度。通过低成熟含笔石页岩和煤的共置热压模拟实验, 证明了在相同成熟度下, 笔石表皮体随机反射率接近于镜质组随机反射率, 笔石表皮体随机反射率 (GR_0) 与等效镜质体反射率 ($EqVR_0$) 的换算关系式为: $EqVR_0 = 0.99 \times GR_0 + 0.08$ ^[2,4,26]。笔石表皮体随机反射率是一个实用的下古生界海相烃源岩有机质成熟度参数, 为确定下古生界有机质成熟度提供了一种可信的解决方案^[2,4,26]。通过对自然演化序列样品和热模拟实验样品的拉曼光谱研究, 确定了笔石表皮体化学结构对热演化的响应类似于镜质组, 验证了笔石表皮体随机反射率作为有机质成熟度参数的有效

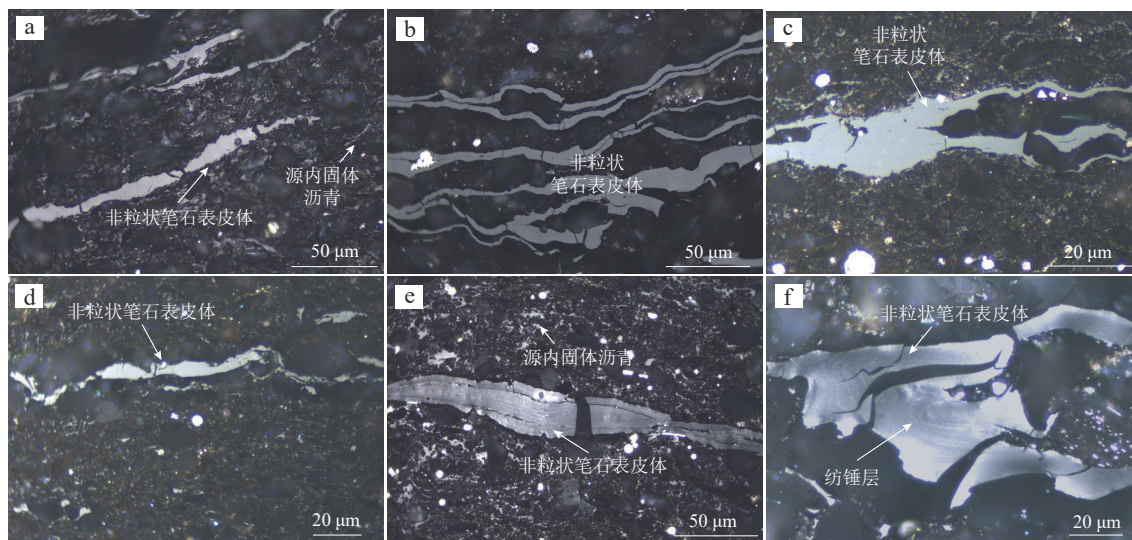


图13 五峰组-龙马溪组高-过成熟含笔石页岩显微组分特征照片

Fig. 13 Images of macerals in high- to over-mature graptolite-bearing shales from the Wufeng-Longmaxi formations

a. 露头, 贵州道真; b. XY5井, 埋深1 743.70 m, 重庆秀山, 非偏振光; c. Y1井, 埋深775.70 m, 湖北宜昌, 非偏振光; d. Y1井, 埋深779.25 m, 湖北宜昌, 非偏振光; e. 露头, 重庆黔江金溪, 偏振光; f. XY5井, 埋深1 745.90 m, 重庆秀山, 偏振光

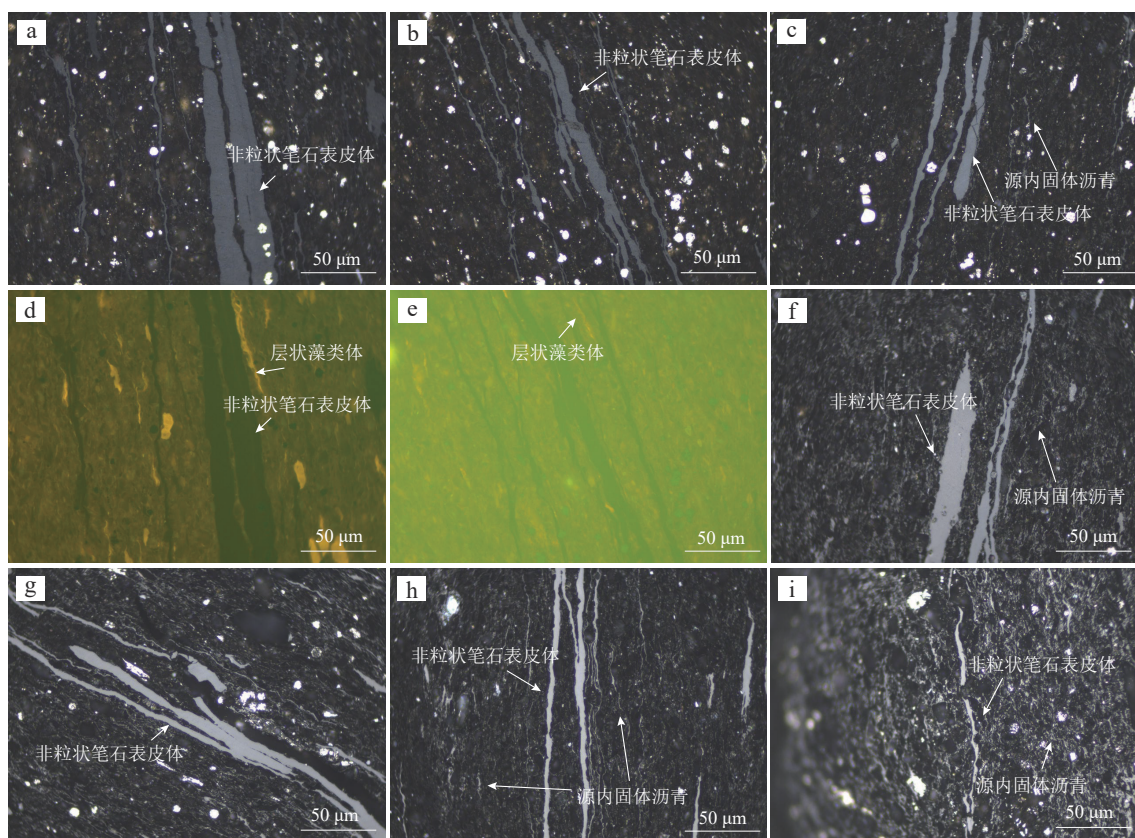


图14 不同温度下瑞典奥陶纪 Alum 页岩人工熟化样品显微组分特征照片(露头样品 AS-DD-LG)

Fig. 14 Images of macerals of an artificially-matured sample of Ordovician Alum Shale Formation in Sweden at different temperatures (outcrop sample AS-DD-LG)

a. 非粒状笔石表皮体, 350 °C, 3 d, 反射光; b. 非粒状笔石表皮体, 400 °C, 3 d, 反射光; c. 源内固体沥青和非粒状笔石表皮体, 450 °C, 3 d, 反射光; d. 非粒状笔石表皮体和层状藻类体, 视域同a图, 350 °C, 3 d, 荧光; e. 非粒状笔石表皮体和层状藻类体, 视域同b图, 400 °C, 3 d, 荧光; f. 源内固体沥青和非粒状笔石表皮体, 500 °C, 3 d, 反射光; g. 源内固体沥青和非粒状笔石表皮体, 550 °C, 3 d, 反射光; h. 源内固体沥青和非粒状笔石表皮体, 550 °C, 12 d, 反射光; i. 源内固体沥青和非粒状笔石表皮体, 550 °C, 18 d, 反射光

性,并提出笔石表皮体拉曼光谱参数峰间距可以作为含笔石页岩有机质成熟度参数^[2,70-71]。

本研究在自然演化/人工熟化系列下马岭组、下寒武统和五峰组-龙马溪组页岩中,发现源内固体沥青随机反射率与笔石表皮体/类镜质组颗粒随机反射率均呈很好的正相关性^[2-4]。热模拟实验结果也表明,源内固体沥青对温度敏感,其反射率随加热温度增加而增加,证明了其反射率可以用于表征有机质成熟度。因此,提出源内固体沥青随机反射率是有机质热演化作用的指示计,可以用其反射率来表征有机质成熟度^[2-4]。

5 结论

1) 通过对大量国内外前泥盆纪自然演化系列样品和人工熟化样品的研究,将前泥盆纪沉积岩的显微组分划分为类镜质组、腐泥组、固体沥青组、动物有机碎屑组和惰质组。

2) 类镜质组颗粒顺层产出,光性特征类似于镜质组,在前泥盆纪海相烃源岩中广泛存在,但是含量一般低于10%。源内固体沥青主要充填于孔隙和裂缝、分散在黏土矿物里面或者呈顺层产出,可能为残留在烃源岩内的分散可溶有机质热演化的固相产物或者腐泥组残余干酪根吸收同化可溶有机质后的热演化固相产物。来源于动物的有机质——笔石表皮体,在特定的地质时期和环境中对沉积岩中埋藏有机碳可以有重要贡献。

3) 热模拟实验揭示笔石表皮体、类镜质组颗粒和源内固体沥青反射率均随加热温度升高而增加,对热演化的响应类似于镜质组,它们的反射率可以用于评价早古生代海相烃源岩有机质成熟度。

4) 低成熟的古老海相烃源岩显微组分以层状藻类体、沥青质体和矿物沥青基质为主;源内固体沥青从无到有,在生油窗开始出现,是高-过成熟古老海相烃源岩的最主要显微组分,含量基本在90%以上,它不仅具有一定的生烃能力,而且发育大量微米-纳米级孔隙,为页岩气的生成和储集均发挥了重要作用。

5) 中国高-过成熟古老海相烃源岩显微组分光性趋同,面貌简单,难以追索其成因和演化。通过低成熟样品的热模拟实验揭示了前寒武纪—早古生代海相烃源岩有机质“前世”的复杂面貌,中国南方高-过成熟的前寒武纪、早寒武世和奥陶纪—志留纪含笔石样品在低成熟时显微组分面貌应该分别类似于低成熟的元古代下马岭组、寒武纪 Alum 页岩和奥陶纪含笔石

Alum 页岩现今面貌。这一认识有助于重新评估认识古老海相烃源岩有机质的生烃潜力。

致谢:感谢瑞典自然历史博物馆的 Christian B. Skovsted 和捷克共和国科学院的 Václav Suchý 为本研究提供部分样品。感谢加拿大皇家科学院院士 Fariborz Goodarzi 的有益讨论和指导。

参 考 文 献

- [1] HACKLEY P C, CARDOTT B J. Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 163: 8-51.
- [2] LUO Qingyong, FARIBORZ G, ZHONG Ningning, et al. Graptolites as fossil geo-thermometers and source material of hydrocarbons: An overview of four decades of progress [J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 200: 103000.
- [3] LUO Qingyong, ZHANG Liang, ZHONG Ningning, et al. 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 [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 244: 103813.
- [4] LUO Qingyong, HAO Jingyue, SKOVSTED C B, et al. Optical characteristics of graptolite-bearing sediments and its implication for thermal maturity assessment [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 386-401.
- [5] WANG Ye, QIU Nansheng, BORJIGIN T, et al. Integrated assessment of thermal maturity of the Upper Ordovician-Lower Silurian Wufeng-Longmaxi shale in Sichuan Basin, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 100: 447-465.
- [6] XIAO Xianming, WILKINS R W T, LIU Dehan, et al. Investigation of thermal maturity of lower Palaeozoic hydrocarbon source rocks by means of vitrinite-like maceral reflectance—a Tarim Basin case study [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (10): 1041-1052.
- [7] 肖贤明, 吴治君, 刘德汉, 等. 早古生代海相烃源岩成熟度的有机岩石学评价方法 [J]. *沉积学报*, 1995, 13(2): 112-119. XIAO Xianming, WU Zhijun, LIU Dehan, et al. Evaluation of maturity of the early Paleozoic marine hydrocarbon source rocks on the basis of organic petrology [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(2): 112-119.
- [8] CRICK I H. Petrological and maturation characteristics of organic matter from the Middle Proterozoic McArthur Basin, Australia [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 1992, 39(4): 501-519.
- [9] CRICK I H, BOREHAM C J, COOK A C, et al. Petroleum geology and geochemistry of Middle Proterozoic McArthur Basin, northern Australia II: Assessment of source rock potential [J]. *AAPG Bulletin*, 1988, 72(12): 1495-1514.
- [10] PETERSEN H I, SCHOVSBO N H, NIELSEN A T. Reflectance measurements of zooclasts and solid bitumen in Lower Paleozoic shales, southern Scandinavia: Correlation to vitrinite reflectance

- [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 114: 1–18.
- [11] SANEI H, PETERSEN H I, SCHOVSBO N H, et al. Petrographic and geochemical composition of kerogen in the Furongian (U. Cambrian) Alum Shale, central Sweden: Reflections on the petroleum generation potential [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 132: 158–169.
- [12] HAERI-ARDAKANI O, SANEI H, LAVOIE D, et al. Geochemical and petrographic characterization of the Upper Ordovician Utica Shale, southern Quebec, Canada [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 138: 83–94.
- [13] LAVOIE D, PINET N, BORDELEAU G, et al. The Upper Ordovician black shales of southern Quebec (Canada) and their significance for naturally occurring hydrocarbons in shallow groundwater [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 158: 44–64.
- [14] 刘大锰, 金奎励, 艾天杰. 塔里木盆地海相烃源岩显微组分的分类及其岩石学特征 [J]. *沉积学报*, 1995, 13(S1): 124–133.
LIU Dameng, JIN Kuili, AI Tianjie. A petrographic classification and organic petrological characteristics of macerals of the marine hydrocarbon source rocks in the Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1995, 13(S1): 124–133.
- [15] 吴朝东, 陈其英, 雷家锦. 湘西震旦—寒武纪黑色岩系的有机岩石学特征及其形成条件 [J]. *岩石学报*, 1999, 15(3): 453–461.
WU Chaodong, CHEN Qiyang, LEI Jiajin. The genesis factors and organic petrology of black shale series from the Upper Sinian to the Lower Cambrian, southwest of China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1999, 15(3): 453–461.
- [16] 胡明霞, 曹寅. 下古生界烃源岩有机显微组分分类与应用 [J]. *石油实验地质*, 2007, 29(4): 432–435.
HU Mingxia, CAO Yin. Classification and application of organic macerals in the Lower Paleozoic hydrocarbon source rock [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2007, 29(4): 432–435.
- [17] LUO Qingyong, ZHONG Ningning, DAI Na, et al. Graptolite-derived organic matter in the Wufeng-Longmaxi formations (Upper Ordovician-Lower Silurian) of southeastern Chongqing, China: Implications for gas shale evaluation [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 153: 87–98.
- [18] 钟宁宁, 秦勇. 碳酸盐岩有机岩石学: 显微组分特性、成因、演化及其与油气关系 [M]. 北京: 科学出版社, 1995.
ZHONG Ningning, QIN Yong. Carbonate organic petrology: Maceral characteristics, genesis, evolution and its relationship with oil and gas [M]. Beijing: Science Press, 1995.
- [19] 肖贤明, 金奎励. 中国陆相源岩显微组分的分类及其岩石学特征 [J]. *沉积学报*, 1990, 8(3): 22–34.
XIAO Xianming, JIN Kuili. A petrographic classification of macerals in terrestrial hydrocarbon source rocks in China and their organic petrological characteristics [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1990, 8(3): 22–34.
- [20] LUO Qingyong, ZHONG Ningning, QIN Jing, et al. Thucholite in Mesoproterozoic shales from northern north China: Occurrence and indication for thermal maturity [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 125: 1–9.
- [21] ALPERN B. Petrographie du kerogene [M]//DURAND B. Kerogen, Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks. Paris: Technip Editions, 1980: 339–384.
- [22] ARDAKANI O H, SANEI H, GHANIZADEH A, et al. Do all fractions of organic matter contribute equally in shale porosity? A case study from Upper Ordovician Utica Shale, southern Quebec, Canada [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 92: 794–808.
- [23] 汪啸风, HOFFKNECHT A, 萧建新, 等. 笔石、几丁虫和虫牙反射率在热成熟度上的应用 [J]. *地质学报*, 1992, 66(3): 269–279, 297–298.
WANG Xiaofeng, HOFFKNECHT A, XIAO Jianxin, et al. Graptolite, chitinozoan and scolecodont reflectances and their use as an indicator of thermal maturity [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1992, 66(3): 269–279, 297–298.
- [24] BERTRAND R, HÉROUX Y. Chitinozoan, graptolite, and scolecodont reflectance as an alternative to vitrinite and pyrobitumen reflectance in Ordovician and Silurian Strata, Anticosti Island, Quebec, Canada [J]. *AAPG Bulletin*, 1987, 71(8): 951–957.
- [25] MASTALERZ M, DROBNIAK A, STANKIEWICZ A B. Origin, properties, and implications of solid bitumen in source-rock reservoirs: A review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 14–36.
- [26] 罗情勇, 郝婧玥, 李可文, 等. 下古生界有机质成熟度评价新参数: 笔石表皮体光学特征再研究 [J]. *地质学报*, 2019, 93(9): 2362–2371.
LUO Qingyong, HAO Jingyue, LI Kewen, et al. A new parameter for the thermal maturity assessment of organic matter from the Lower Palaeozoic sediments: A re-study on the optical characteristics of graptolite periderms [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(9): 2362–2371.
- [27] 赵文智, 王兆云, 王东良, 等. 分散液态烃的成藏地位与意义 [J]. *石油勘探与开发*, 2015, 42(4): 401–413.
ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, WANG Dongliang, et al. Contribution and significance of dispersed liquid hydrocarbons to reservoir formation [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(4): 401–413.
- [28] 刘文汇, 张建勇, 范明, 等. 叠合盆地天然气的重要来源——分散可溶有机质 [J]. *石油实验地质*, 2007, 29(1): 1–6.
LIU Wenhui, ZHANG Jianyong, FAN Ming, et al. Gas generation character of dissipated soluble organic matter [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2007, 29(1): 1–6.
- [29] 范明, 刘文汇, 郑伦举, 等. 不同岩石中分散可溶有机质裂解成气特征 [J]. *沉积学报*, 2007, 25(5): 774–777.
FAN Ming, LIU Wenhui, ZHENG Lunju, et al. Characteristics of cracked gas of soluble organic matter dispersed in different kinds of rocks [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2007, 25(5): 774–777.
- [30] 王兆云, 赵文智, 王东良, 等. 分散液态烃裂解气资源评价方

- 法[J]. 地质学报, 2016, 90(1): 68-79.
- WANG Zhaoyun, ZHAO Wenzhi, WANG Dongliang, et al. Quantitative assessment of pyrolysis gas generated by dispersed liquid hydrocarbon [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(1): 68-79.
- [31] 薛海涛, 田善思, 卢双舫, 等. 分散可溶有机质的气源意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(1): 52-60.
- XUE Haitao, TIAN Shansi, LU Shuangfang, et al. Significance of dissipated soluble organic matter as gas source [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2015, 45(1): 52-60.
- [32] GAI Haifeng, TIAN Hui, CHENG Peng, et al. Influence of retained bitumen in oil-prone shales on the chemical and carbon isotopic compositions of natural gases: Implications from pyrolysis experiments [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 101: 148-161.
- [33] GAI Haifeng, XIAO Xianming, CHENG Peng, et al. Gas generation of shale organic matter with different contents of residual oil based on a pyrolysis experiment [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 78: 69-78.
- [34] 赵文智, 王兆云, 王红军, 等. 再论有机质“接力成气”的内涵与意义[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(2): 129-135.
- ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, WANG Hongjun, et al. Further discussion on the connotation and significance of the natural gas relaying generation model from organic materials [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(2): 129-135.
- [35] 赵文智, 王兆云, 张水昌, 等. 有机质“接力成气”模式的提出及其在勘探中的意义[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(2): 1-7.
- ZHAO Wenzhi, WANG Zhaoyun, ZHANG Shuichang, et al. Successive generation of natural gas from organic materials and its significance in future exploration [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2005, 32(2): 1-7.
- [36] MA Yong, ZHONG Ningning, CHENG Lijun, et al. Pore structure of the graptolite-derived OM in the Longmaxi Shale, southeastern Upper Yangtze Region, China [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 72: 1-11.
- [37] MARSH H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development: Part 1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals [J]. *Fuel*, 1973, 52(3): 205-212.
- [38] WHITE J L. Mesophase mechanisms in the formation of the microstructure of petroleum coke [M]//DEVINEY M L, O'Grady T M. *Petroleum Derived Carbons*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1976: 282-314.
- [39] STASIUK L D. The origin of pyrobitumens in Upper Devonian Leduc Formation gas reservoirs, Alberta, Canada: An optical and EDS study of oil to gas transformation [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1997, 14(7/8): 915-929.
- [40] JACOB H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen (“migrabitumen”) [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 11(1): 65-79.
- [41] ELLSWORTH H V. (I) Thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound, Ontario. (II) Cyrtolite intergrowth associated with the Parry Sound thucholite [J]. *American Mineralogist*, 1928, 13(8): 419-441.
- [42] RASMUSSEN B, GLOVER J E, ALEXANDER R. Hydrocarbon rims on monazite in Permian-Triassic arenites, northern Perth Basin, Western Australia: Pointers to the former presence of oil [J]. *Geology*, 1989, 17(2): 115-118.
- [43] RASMUSSEN B, GLOVER J E, FOSTER C B. Polymerisation of hydrocarbons by radioactive minerals in sedimentary rocks: Diagenetic and economic significance [M]//PARNELL J, KUCHA H, LANDAIS P. *Bitumens in Ore Deposits*. Berlin: Springer, 1993: 490-509.
- [44] KHAN I, ZHONG Ningning, LUO Qingyong, et al. Maceral composition and origin of organic matter input in Neoproterozoic-Lower Cambrian organic-rich shales of Salt Range Formation, upper Indus Basin, Pakistan [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 217: 103319.
- [45] SYNNOTT D P, SANEI H, PEDERSEN P K, et al. The effect of bacterial degradation on bituminite reflectance [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 162: 34-38.
- [46] STACH E, MACKOWSKY M T, TEICHMÜLLER M, et al. *Stach's textbook of coal petrology* [M]. 3rd ed. Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1982.
- [47] 代世峰, 赵蕾, 唐跃刚, 等. 煤的显微组分定义与分类 (ICCP system 1994) 解析 IV: 类脂体 [J]. 煤炭学报, 2021, 46(9): 2965-2983.
- DAI Shifeng, ZHAO Lei, TANG Yuegang, et al. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCP system 1994) for Chinese researchers, IV: Liptinite [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(9): 2965-2983.
- [48] PICKEL W, KUS J, FLORES D, et al. Classification of liptinite-ICCP System 1994 [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 169: 40-61.
- [49] GRINT A, MARSH H. Carbonization of coal blends: Mesophase formation and coke properties [J]. *Fuel*, 1981, 60(12): 1115-1120.
- [50] LUO Qingyong, HAO Jingyue, SKOVSTED C B, et al. The organic petrology of graptolites and maturity assessment of the Wufeng-Longmaxi formations from Chongqing, China: Insights from reflectance cross-plot analysis [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 183: 161-173.
- [51] 罗情勇, 郝婧玥, 李可文, 等. 重庆地区五峰组—龙马溪组页岩笔石光学特征及其在成熟度评价中的应用 [J]. 天然气地球科学, 2017, 28(12): 1855-1863.
- LUO Qingyong, HAO Jingyue, LI Kewen, et al. The optical characteristics of the graptolites in the Wufeng-Longmaxi formations and its application for the thermal maturity evaluation [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2017, 28(12): 1855-1863.

- [52] GOODARZI F. Dispersion of optical properties of graptolite epiderms with increased maturity in early Paleozoic organic sediments[J]. *Fuel*, 1985, 64(12): 1735–1740.
- [53] GOODARZI F. Reflected light microscopy of chitinozoan fragments[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1985, 2(1): 72–78.
- [54] GOODARZI F, FOWLER M G, BUSTIN M, et al. Thermal maturity of Early Paleozoic sediments as determined by the optical properties of marine-derived organic matter—A review [M]// SCHIDLÓWSKI M, GOLUBIC S, KIMBERLEY M M, et al. *Early Organic Evolution*. Berlin: Springer, 1992: 279–295.
- [55] RIEDIGER C, GOODARZI F, MACQUEEN R W. Graptolites as indicators of regional maturity in Lower Paleozoic sediments, Selwyn Basin, Yukon and Northwest Territories, Canada[J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1989, 26(10): 2003–2015.
- [56] BERTRAND R. Correlations among the reflectances of vitrinite, chitinozoans, graptolites and scolecodonts[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(6): 565–574.
- [57] BERTRAND R, LAVOIE D, FOWLER M. Cambrian-Ordovician shales in the Humber Zone: Thermal maturation and source rock potential[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2003, 51(3): 213–233.
- [58] 汪啸风, 霍夫奈克, 肖建新, 等. 笔石的反射率及其在指示热成熟度上的应用[J]. *中国地质科学院宜昌地质矿产研究所所刊*, 1992, 18: 83–93.
- WANG Xiaofeng, HOFFKNECHT A, XIAO Jianxin, et al. Reflectance of graptolite and its use as indicator of thermal maturity [J]. *Journal of Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences*, 1992, 18: 83–93.
- [59] LIANG Yan, BERNARDO J, GOLDMAN D, et al. Morphological variation suggests that chitinozoans may be fossils of individual microorganisms rather than metazoan eggs[J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2019, 286(1908): 20191270.
- [60] TRICKER P M, MARSHALL J E A, BADMAN T D. Chitinozoan reflectance: A Lower Palaeozoic thermal maturity indicator [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1992, 9(3): 302–307.
- [61] BUCHARDT B, LEWAN M D. Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian-Ordovician Alum Shale, southern Scandinavia[J]. *AAPG Bulletin*, 1990, 74(4): 394–406.
- [62] SCHMIDT J S, ARAUJO C V, SOUZA I V A F, et al. Hydrous pyrolysis maturation of vitrinite-like and humic vitrinite macerals: Implications for thermal maturity analysis [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 144/145: 5–14.
- [63] CROWTHER P R. The fine structure of graptolite periderm [M]. London: Palaeontological Association, 1981.
- [64] GENTZIS T, DE FREITAS T, GOODARZI F, et al. Thermal maturity of Lower Paleozoic sedimentary successions in Arctic Canada[J]. *AAPG Bulletin*, 1996, 80(7): 1065–1083.
- [65] GOODARZI F. Organic petrography of graptolite fragments from Turkey [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1984, 1(3): 202–210.
- [66] GOODARZI F, NORFORD B S. Optical properties of graptolite epiderm-A review[J]. *Bulletin of Geological Society of Denmark*, 1987, 35: 141–147.
- [67] GOODARZI F, NORFORD B S. Variation of graptolite reflectance with depth of burial [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 11(2): 127–141.
- [68] LINK C M, BUSTIN R M, GOODARZI F. Petrology of graptolites and their utility as indices of thermal maturity in Lower Paleozoic strata in northern Yukon, Canada [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1990, 15(2): 113–135.
- [69] TEICHMÜLLER M. Nachweis von graptolithen-periderm in geschieferten gesteinen mit hilfe kohlenpetrologischer methoden [J]. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, 1978, 7: 430–447.
- [70] HAO Jingyue, ZHONG Ningning, LUO Qingyong, et al. Raman spectroscopy of graptolite periderm and its potential as an organic maturity indicator for the Lower Paleozoic in southwestern China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 213: 103278.
- [71] 孟江辉, 吕沛熙, 吴伟, 等. 基于笔石表皮体反射率和拉曼光谱评价海相页岩热成熟度的方法——以川南上古生界五峰组—龙马溪组为例[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(6): 1515–1528.
- MENG Jianghui, LYU Peixi, WU Wei, et al. A method for evaluating the thermal maturity of marine shale based on graptolite reflectance and Raman spectroscopy: A case from the Lower Palaeozoic Wufeng-Longmaxi formations, southern Sichuan Basin, SW China[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(6): 1515–1528.

(编辑 梁 慧)