

华北北部中元古界下马岭组页岩有机岩石学研究

吴进^{1,2}, 罗情勇^{1,2}, 钟宁宁^{1,2}, 方子龙^{1,2}, 段金材^{1,2}, 张无忌^{1,2}, 崔雅鑫^{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]

摘要:华北北部中元古界下马岭组页岩是中国最古老的海相烃源岩之一,生源简单,有机质丰度高且成熟度低,但目前仍缺少对其显微组分面貌和成因的详细研究。通过有机岩石学方法,研究了下马岭组页岩中显微组分的组成、特征及其成因。结果表明,下马岭组页岩中显微组分组成较复杂,包括沥青质体、层状藻类体、类镜质组颗粒、矿物沥青基质和沥青铀钍矿。在显微镜下观察到类镜质组颗粒、沥青质体和层状藻类体存在光性过渡变化,它们的随机反射率呈现出逐渐减小的趋势,荧光逐渐增强。这种光性的过渡变化与它们的成因紧密相关。随着缺氧微生物降解作用的逐渐增强,层状藻类体会逐步降解形成沥青质体和类镜质组颗粒。有机质遭受放射性矿物颗粒的离子辐射聚合作用后形成沥青铀钍矿,其中放射性矿物颗粒主要为独居石和钍石。放射性矿物颗粒的热辐射对有机质成熟度有一定的影响,但是影响范围较小。

关键词:显微组分;成因;海相烃源岩;页岩;下马岭组;中元古界;华北北部

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Organic petrology of shales in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China

WU Jin^{1,2}, LUO Qingyong^{1,2}, ZHONG Ningning^{1,2}, FANG Zilong^{1,2}, DUAN Jincai^{1,2}, ZHANG Wuji^{1,2}, CUI Yaxin^{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]

Abstract: The shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China, which rank among China's most ancient marine source rocks, are characterized by simple biotic sources, high organic matter abundance, and low maturity. However, there is a lack of detailed study on the morphologies and origins of macerals in these shales. This study delves into the composition, characteristics, and origins of macerals in these shales using organic petrological methods. The results highlight a complex maceral composition in the Xiamaling Formation shales, encompassing bituminite, lamalginite, vitrinite-like maceral particles, mineral-bituminous groundmass, and thucholite. Notably, microscopic examinations illuminate transitional shifts in the optical properties of vitrinite-like maceral particles, bituminite, and lamalginite. These shifts—a gradually decreasing random reflectance and progressively increasing fluorescence—are intimately linked to the origins of these macerals. As lamalginite undergoes gradually enhanced anaerobic microbial degradation, it evolves into bituminite and vitrinite-like maceral particles. Additionally, the organic matter forms thucholites after experiencing ionizing radiation-induced polymerization of radioactive mineral particles, which primarily comprise monazite and thorite. The thermal radiation of these particles appears to have a certain influence on organic matter maturity only in a limited range.

Key words: maceral, origin, marine source rock, shale, Xiamaling Formation, Mesoproterozoic, northern North China

引用格式:吴进,罗情勇,钟宁宁,等. 华北北部中元古界下马岭组页岩有机岩石学研究[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(5): 1218-1230. DOI: 10.11743/ogg20230511.

WU Jin, LUO Qingyong, ZHONG Ningning, et al. Organic petrology of shales in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(5): 1218-1230. DOI: 10.11743/ogg20230511.

收稿日期:2023-03-07; **修回日期:**2023-08-15。

第一作者简介:吴进(1995—),男,博士研究生,有机岩石学与油气地球化学。E-mail: wujin209579@163.com。

通信作者简介: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。

基金项目:国家自然科学基金优秀青年基金项目(42122016);中国石油大学(北京)科学基金项目(2462020YXZZ021, 2462021QNXZ001)。

中元古代是海洋生物演化和全球气候变化的重要时期,生源主要为低等水生生物,通常被称为“boring billion(乏味10亿年)”,但在世界范围内仍发育了大量的富有机质烃源岩,如中国华北地区的高于庄组白云岩、洪水庄组页岩和下马岭组页岩^[1-5],澳大利亚McArthur盆地Roper群Velkerri组页岩^[6-8],印度Vindhyan盆地Vindhyan群页岩^[9-10],以及欧洲和西伯利亚的中元古界Riphean系烃源岩^[11-12],它们记录了该时期重要的环境和生物信息。Luo等^[13]和Luo等^[14]分别分析了中国华北地区中元古界的洪水庄组和下马岭组页岩的生物标志物,它们的正构烷烃主峰碳分布在C₁₅—C₁₈,藿烷的相对浓度较高,甾烷未检出或少量检出,表明原核生物是洪水庄组和下马岭组页岩沉积时期的主要生源。近年来,下马岭组页岩的古环境和古气候研究引起了广泛关注,研究表明,下马岭组沉积时期大气中的含氧量达到了现今大气中含氧量的4%,足以满足沉积水体中动物的呼吸和绿藻的大量繁殖^[4,15-17]。因有机质成熟度低,下马岭组页岩也常被用于研究海相烃源岩的生烃效率和孔隙发育机制等^[18-20]。然而,目前针对前寒武系海相烃源岩的有机岩石学研究还比较欠缺。Crick等^[7-8]发现澳大利亚中元古代Velkerri组黑色页岩的显微组分组成主要为层状藻类体、矿物沥青基质、固体沥青和沥青铀钍矿等。秦

婧等^[21]和Luo等^[13]针对华北北部中元古界洪水庄组显微组分组成及特征开展了详细研究,发现其中的显微组分组成主要包括藻类体、腐泥碎屑体、类镜质组颗粒、矿物沥青基质和惰质组等。

本文采集了华北北部下花园地区下马岭组页岩样品,通过有机岩石学手段,研究了下马岭组页岩的显微组分组成及其特征,结合古环境和古气候等,探讨了下马岭组页岩中典型显微组分的成因,这有助于认识中元古界海相烃源岩中有机质的形成和富集。

1 地质背景

燕山地区位于华北克拉通中北部,是华北地台上的活动性构造单元,被称为“燕山沉降带”,呈现出“五坳两隆”的区域构造格局^[22],自西向东依次为宣龙坳陷、密怀隆起、京西坳陷、冀东坳陷、冀北坳陷、山海关隆起和辽西坳陷(图1)^[23-25]。在早元古代末期吕梁运动的伸展挤压构造背景下,形成了东西向展布的燕山裂陷槽,它的产生和发展控制着华北地区中-新元古界的构造格局^[23-25]。本文研究区位于宣龙坳陷东南部下花园地区。

燕山地区中-新元古界是中国最古老的海相沉积层系之一,地层自下而上分为7个系12个组^[26](图2)。

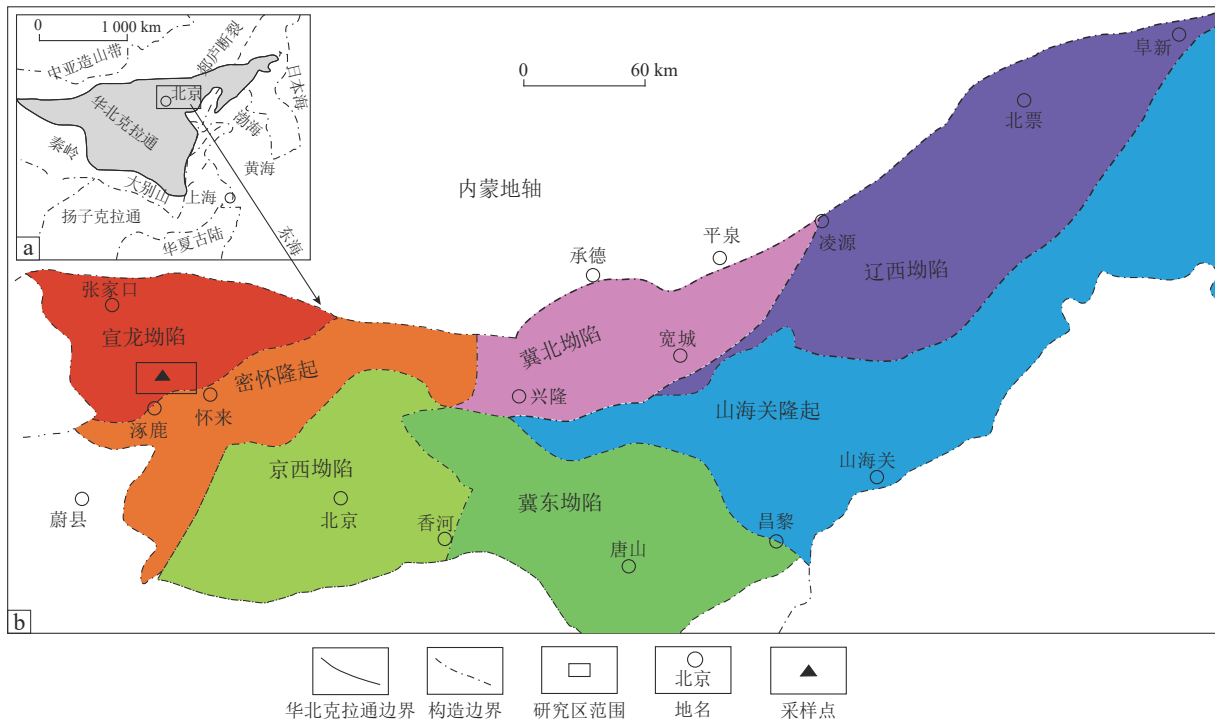


图1 华北北部构造区划简图和采样点位置^[13,25]

Fig. 1 Map showing the tectonic regionalization of the northern part of North China and the location of the sampling point^[13,25]

a. 华北克拉通位置;b. 华北北部构造区划简图

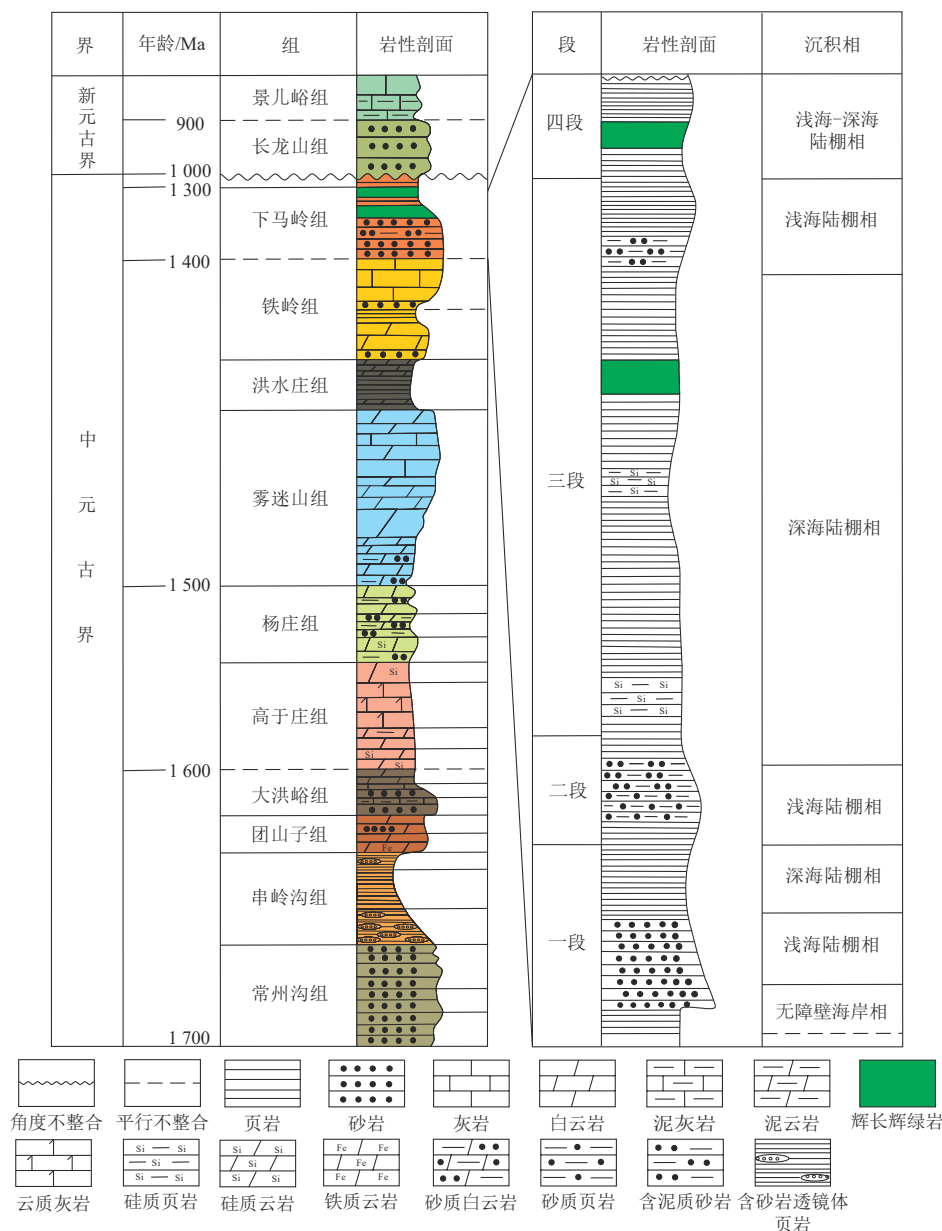


图2 燕山地区中-新元古界综合柱状图和研究区下马岭组综合柱状图^[13,25]

Fig. 2 Composite stratigraphic columns showing the Mesoproterozoic-Neoproterozoic strata in the Yanshan area and the Xiamaling Formation in the study area^[13,25]

其中,铁岭组沉积后期受“芹峪运动”的影响,地层抬升遭受风化剥蚀,与上覆下马岭组呈平行不整合接触^[24,27-28]。下马岭组沉积末期的“蔚县运动”导致其与上覆长龙山组之间呈角度不整合接触,存在约400 Ma的沉积间断^[24,29]。锆石U-Pb定年表明,下马岭组年龄在1.40~1.35 Ga^[4,30-31],根据岩性组合特征可分为滨岸相、过渡相和滨外陆棚相3种亚相,总体上沉积于相对安静的水体环境中,主要发育一套富含有机质的海相黑色页岩,是中国北方中元古界重要的生油层系^[4,25,32]。下马岭组自下而上可以分为4段,其中三段和四段是富含有机质页岩主要层段,并发育2套辉长岩

和辉绿岩(图2)。古地磁学证据表明,下马岭组沉积时期的古纬度位于 $10^{\circ} \sim 30^{\circ} \text{N}$ ^[33-34]。

2 样品与实验

本研究共采集了7个华北北部下花园地区的下马岭组富含有机质的黑色页岩样品,均为露头样品。所有实验均在中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室完成。

总有机碳含量(TOC)测定采用标准GB/T 19145—2003《沉积岩中总有机碳的测定》。首先,将样品切除

掉风化面后,研磨至200目。称取粉末样品约0.10 g 放置于石英坩埚中,缓慢滴入体积比为1:7的稀盐酸,直至样品不再反应,以除尽样品中的无机碳;接着用蒸馏水反复冲洗至中性,然后将样品置于70 °C的恒温干燥箱烘干,使用Leco CS-230碳硫测定仪测定TOC。热解分析使用OGE-VI岩石评价分析仪,采用标准GB/T 18602—2012《岩石热解分析》。称取0.10 g粉末样品置于坩埚中,升温程序为:初始温度为300 °C(保持3 min),升温速率为50 °C/min,最终温度升至600 °C,将岩石中的有机质热蒸发(热裂解)成气态烃类,利用氢火焰离子检测器测定岩石中的游离烃含量(S_1)和残留烃含量(S_2),并获得最高热解峰温($T_{\max}$)等参数。

有机显微组分随机反射率测定遵循标准SY/T 5124—2012《沉积岩中镜质体反射率测定方法》。将岩石样品沿垂直层理方向切割成2 cm×2 cm×1 cm规格的块状,待干燥后用环氧树脂将其固结,制作成块光片。在EcoMet 250/AutoMet 250磨抛机上先用金刚石砂纸研磨,然后用氧化铝抛光液抛光。样品的观测在配有CRAIC显微镜光度计的Leica DM4500显微镜下完成。反射率测定标样是反射率为0.589 %的蓝宝石。

将含沥青铀钍矿的样品切割至适当大小,然后对样品待观察面进行打磨和抛光,干燥后进行氩离子抛光和喷碳处理。采用配有X射线能谱仪的扫描电子显微镜(Carl Zeiss Evo MA 15, SEM-EDX)观察样品中的沥青铀钍矿,并利用Aztec软件(Oxford Instruments, Oxford, UK)完成样品的图像采集,基于能谱分析的矿物元素组成,鉴定矿物成分。

3 结果与讨论

3.1 地球化学特征

下马岭组黑色页岩TOC较高,为2.19 % ~ 14.10 %,平均值为6.04 %;氢指数(HI)分布范围广,介于315 ~ 472 mg/g,平均值为379 mg/g; S_1 和 S_2 的分布范围分别为0.23 ~ 1.66 mg/g和7.03 ~ 62.73 mg/g,平均值分别为0.75 mg/g和24.18 mg/g,表明下马岭组页岩是好-极好的烃源岩(图3a); $T_{\max}$ 分布较集中,介于432 ~ 442 °C(平均值为437 °C)(表1)^[25]。HI- $T_{\max}$ 图版表明下马岭组页岩有机质类型为Ⅱ型(图3b)。

3.2 有机岩石学特征

国内外学者对前寒武系-下古生界沉积物中显微组分分类的研究仍然较少。澳大利亚MacArthur盆地元古宇Barney Creek组和Velkerri组页岩的主要显微组分为层状藻类体、矿物沥青基质、固体沥青和沥青铀钍矿等^[7-8]。Petersen等^[36]发现斯堪的纳维亚下古生界页岩的显微组分包括动物有机碎屑(笔石表皮体和几丁虫)、藻类体(层状藻类体和结构藻类体)、类镜质组颗粒和固体沥青等。吴朝东等^[37]和李苗春等^[38]将湘西震旦系-下古生界黑色页岩有机显微组分划分为有形态组分和无形态组分,其中有形态组分主要包括藻类体、浮游动物体、菌类体和镜状体;而无形态组分主要包括细粒状体、微粒体、碳沥青体和矿物沥青基质。刘大锰等^[39]通过对塔里木盆地古生界样品干酪根和

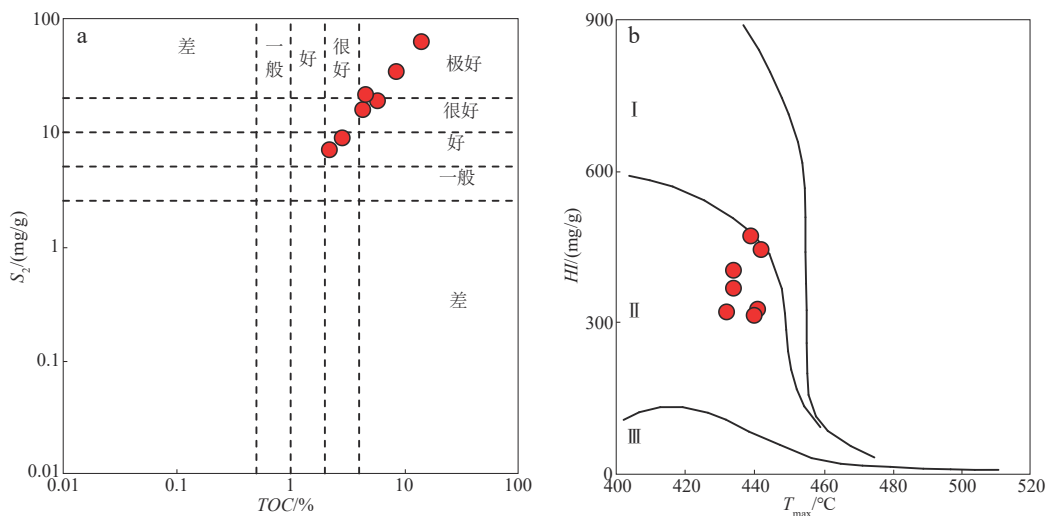


图3 华北北部中元古界下马岭组页岩的 S_2 -TOC关系(a)和HI- $T_{\max}$ 关系示意图(b)^[25]

Fig. 3 Diagrams showing the relationships of S_2 -TOC (a) and HI- $T_{\max}$ (b) for the shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China^[25]

表1 华北北部中元古界下马岭组页岩 TOC、热解参数和元素分析参数^[25]Table 1 TOC content and pyrolytic and elemental parameters of shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China^[25]

样品编号	采样类型	TOC/%	$S_1/(mg/g)$	$S_2/(mg/g)$	$(S_1+S_2)/(mg/g)$	$T_{max}/^{\circ}C$	$HI/(mg/g)$	$VLM\bar{R}_o/\%$	$EqR_o/\%$	U 含量/ 10^{-6}	Th 含量/ 10^{-6}
XML-1	露头	8.48	0.96	34.25	35.21	434	404	0.56	0.42	2.49	7.70
XML-2	露头	2.19	0.50	7.03	7.53	432	321	—	—	1.93	6.14
XML-3	露头	4.30	0.71	15.85	16.56	434	368	0.53	0.39	2.81	5.74
XML-4	露头	14.10	1.66	62.73	64.39	442	445	0.54	0.39	2.69	8.59
XML-5	露头	5.80	0.45	18.96	19.41	441	327	0.58	0.44	2.45	10.20
XML-6	露头	4.56	0.72	21.50	22.22	439	472	0.60	0.46	3.01	6.11
XML-7	露头	2.84	0.23	8.94	9.17	440	315	0.48	0.33	2.91	5.22

注: $VLM\bar{R}_o$ 为类镜质组颗粒平均随机反射率; EqR_o 为等效镜质体反射率; “—”表示无测量数据。

全岩的研究,将有机组分划分成4大类:原生形态有机质、原生无形态有机质、次生有机质和矿物沥青基质。由此可见,目前针对前寒武系-下古生界沉积物的显微组分分类,国内外学者所采用的术语各执一词,主要因为研究样品有限且多处于高-过成熟阶段,显微组分面貌趋同,识别存在较大难度,导致实际应用有限。笔者基于对国内外大量前寒武系-下古生界沉积物自然演化系列和热模拟实验样品的研究,根据有机质的光性特征和微观结构特征,结合有机质的生源、成因和演化^[1,13,21,25,40-42],建立了前寒武系-下古生界沉积物的显微组分分类体系,主要分为腐泥组、动物有机碎屑组、固体沥青组、类镜质组和惰质组5大类,其中腐泥组包括层状藻类体、腐泥碎屑体、沥青质体和矿物沥青基质,动物有机碎屑组包括笔石表皮体、几丁虫囊壁体和虫颚有机体,固体沥青组包括源内固体沥青、储层固体沥青和沥青铀钍矿,类镜质组包括类镜质组颗粒,惰质组包括惰屑体和石墨化碎片^[43]。

下马岭组页岩中的显微组分主要为腐泥组、类镜质组和固体沥青组,其中以沥青质体和层状藻类体为主,类镜质组颗粒次之,矿物沥青基质和沥青铀钍矿检出较少(图4),这与中国洪水庄组和澳大利亚 Barney Creek 组和 Velkerri 组样品的显微组分组成基本类似^[7-8,13]。在油浸反射光下沥青质体呈灰黑色,荧光下呈黄褐色荧光,是其中最丰富的显微组分。层状藻类体发强烈黄色至深黄色荧光,平行于层理,丝状或带状分布,是其中第二丰富的显微组分(图4)。类镜质组颗粒是一种原地的、土生土长的显微组分^[41,44],广泛分布在下马岭组页岩中,呈长条状,平行于层理分布,类似的术语还包括原沥青或镜状体^[41,45-47]。与沥青质体和层状藻类体相比,类镜质组颗粒在反射光下更亮,呈灰-灰白色,在荧光下呈微弱的褐色荧光或无荧光,与沥青质体和层状藻类体有明显的界线(图4a—d)。由于样品有机质成熟度较低,类镜质组颗粒在偏光下未

见明显的各向异性。因类镜质组颗粒具有原生性,且与镜质组的光性特征类似,其反射率常被用来评价有机质成熟度^[41,46,48]。

下马岭组样品中类镜质组颗粒的随机反射率均呈单峰型分布,平均随机反射率分布范围为0.48%~0.60%(平均值为0.55%)(图5;表2)。利用Luo等^[41]建立的类镜质组颗粒平均随机反射率($VLM\bar{R}_o, \%$)与等效镜质体反射率($EqR_o, \%$)的转换关系式: $EqR_o = 1.07 \times VLM\bar{R}_o - 0.18$,得到了下马岭组页岩的等效镜质体反射率在0.33%~0.46%(平均值为0.41%),表明它们仍然处于未成熟阶段(表1)。沥青质体平均随机反射率的分布范围在0.19%~0.31%(平均值为0.26%),明显低于样品中类镜质组颗粒的随机反射率,这与反射光下沥青质体明显偏暗相吻合(图5;表2)。

值得注意的是,在反射光和荧光下,部分样品中发现了层状藻类体、沥青质体和类镜质组颗粒的光性过渡现象(图6),即在反射光下依次逐渐变亮,反射率逐渐增加(图6e,f),三者的反射率值依次变化从0.22%—0.30%—0.53%和从0.22%—0.35%—0.53%,荧光下从强烈荧光—微弱荧光—无荧光,这可能与它们的形成环境间存在过渡变化有关,见3.3部分所述。

沥青铀钍矿是Ellsworth等^[49]在含Th和U元素的碳物质中首次发现的,常检出于砂砾岩储层中,其直径在几十微米。沥青铀钍矿有明显的放射性矿物颗粒(如富含Th和U元素的矿物)作为内核,放射性矿物颗粒被具有沥青性质的有机质所包裹,其成因被认为是由于沥青遭受矿物中放射性元素的离子辐射聚合作用形成的^[50-51]。笔者在下马岭组页岩中(样品XML-4和XML-6)检出了沥青铀钍矿,沥青铀钍矿也检出于巴基斯坦前寒武系-寒武系 Salt Range 组、瑞典寒武系 Alum 页岩和洪水庄组页岩^[13,47-48]。下马岭组页岩中沥青铀钍矿在光学显微镜下呈次圆形-圆形或不规则形

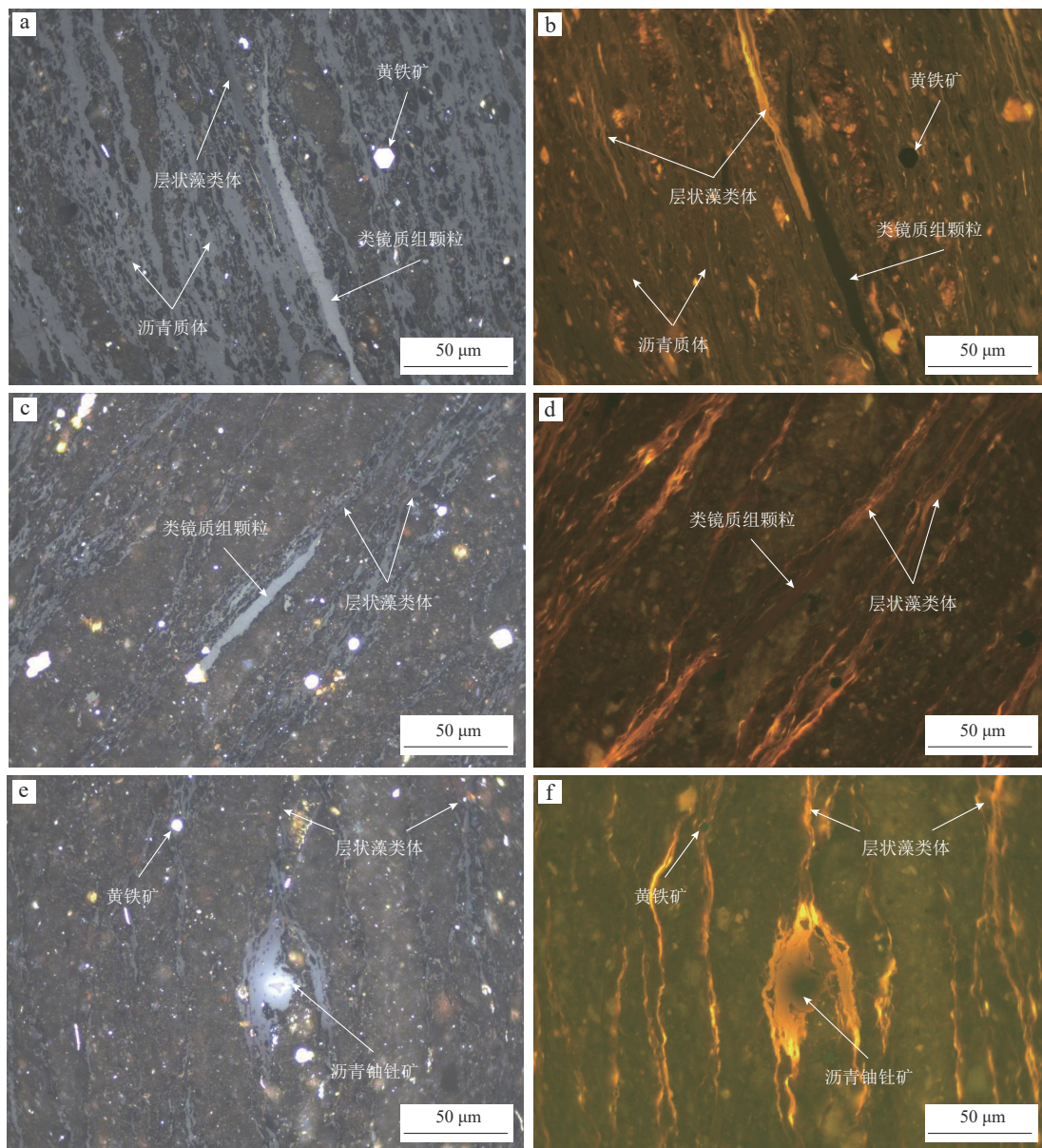


图4 华北北部中元古界下马岭组露头页岩样品典型显微组分特征照片

Fig. 4 Images of typical macerals in outcrop samples from shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China

a. 类镜质组颗粒、沥青质体和层状藻类体,反射光,样品XML-4;b. 视域同a图,荧光;c. 类镜质组颗粒和层状藻类体,反射光,样品XML-6;
d. 视域同c图,荧光;e. 沥青铀钍矿和层状藻类体,反射光,样品XML-6;f. 视域同e图,荧光

状,其整体轮廓类似眼球状,很容易被误认为结构藻类体,外皮有机质围绕放射性矿物颗粒呈现出晕状特征(图4e,f)^[13]。在反射光下,沥青铀钍矿的外皮有机质从外侧到内侧颜色逐渐变亮,反射率逐渐升高,在荧光下,内侧有机质无荧光,而外侧有机质呈强烈黄色荧光,表明外皮有机质的内侧比外侧遭受了更强的离子辐射聚合作用(图7)^[7-8,49]。在不同的沥青铀钍矿中,外皮有机质的内外侧反射率差值为0.1%~0.5%。如图7a和图7c所示,外皮有机质从外侧到内侧的反射率值分别在0.34%~0.62%和0.29%~0.62%。外皮有机质外侧的反射率明显低于样品中类镜质组颗粒

的平均随机反射率(图4,图7),表明外侧没有遭受或遭受了微弱的放射性热的影响。放射性热的影响取决于放射性元素的浓度^[52]。下马岭组7个页岩样品中U和Th元素含量分别分布在 $(1.93 \sim 3.01) \times 10^{-6}$ 和 $(5.22 \sim 10.20) \times 10^{-6}$,平均值分别为 2.50×10^{-6} 和 7.32×10^{-6} ^[25]。全岩样品中低浓度的U和Th元素再次验证了它们并没有遭受明显的放射性热影响。由此可见,放射性矿物的热辐射对有机质成熟度的影响有限且分散^[13]。

根据前人的研究,沥青铀钍矿中的放射性矿物颗粒种类较多,例如独居石、锆石、磷钇矿、石榴石和钍石等,在这些矿物中,最常见的是独居石和锆石^[13,51,53]。

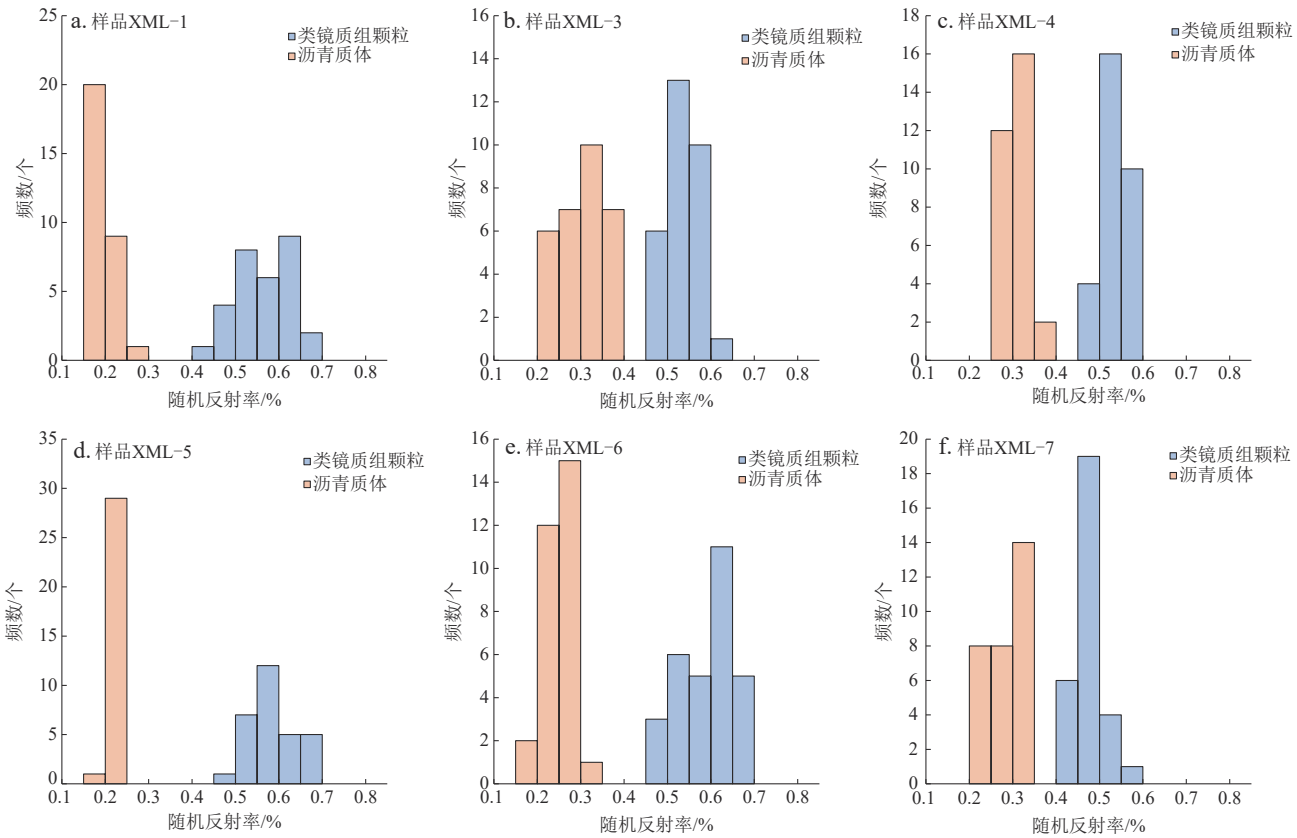


图5 华北北部中元古界下马岭组页岩样品中类镜质组颗粒和沥青质体随机反射率频数分布直方图(n=30)

Fig. 5 Histograms showing the random reflectance distributions of vitrinite-like maceral particles and bituminite in the shale samples from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China (n=30)

表2 华北北部中元古界下马岭组页岩样品中类镜质组颗粒和沥青质体随机反射率

Table 2 Random reflectance of vitrinite-like maceral particles and bituminite in the shale samples from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China										
样品 编号	类镜质组颗粒随机反射率					沥青质体随机反射率				
	最小值/%	最大值/%	平均值/%	标准偏差/%	测点数/个	最小值/%	最大值/%	平均值/%	标准偏差/%	测点数/个
XML-1	0.45	0.66	0.56	0.06	30	0.16	0.26	0.19	0.03	30
XML-2	—	—	—	—	—	0.15	0.37	0.24	0.06	30
XML-3	0.47	0.63	0.53	0.04	30	0.23	0.39	0.30	0.05	30
XML-4	0.48	0.60	0.54	0.03	30	0.28	0.36	0.31	0.02	30
XML-5	0.49	0.68	0.58	0.05	30	0.20	0.25	0.23	0.01	30
XML-6	0.47	0.68	0.60	0.06	30	0.21	0.23	0.25	0.03	30
XML-7	0.44	0.56	0.48	0.03	30	0.22	0.34	0.29	0.04	30

注:“—”表示没有测量数据。

独居石的主要化学组成包含 P_2O_5 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 和 ThO_2 ^[50], 锆石的主要化学组成包含 SiO_2 和 ZrO_2 ^[50], 钽石主要由 SiO_2 和 ThO_2 组成^[53](表4)。笔者对下马岭组页岩中沥青铀钍矿的放射性矿物颗粒进行了扫描电子显微镜-X射线能谱分析, 经与 Förster 等^[54] 和 Rasmussen 等^[50] 所报道的放射性矿物颗粒的元素组成对比分析后发现, 下马岭组页岩中放射性矿物颗粒主要是独居石, 还有少量钽石(图8)。在扫描电子显微镜下, 独居石和钽石呈亮白色, 而沥青铀钍矿的外皮有

机质呈黑色(图8)。

3.3 典型显微组分成因机制

下马岭组沉积时期, 古海洋生源简单, 以低等水生生物为主(细菌和藻类), 温暖湿润的气候和高的古生产力为下马岭组沉积时期藻席的形成提供了良好的外部条件(图9)^[15,25]。元素地球化学数据表明, 下马岭组页岩沉积时期处于还原环境^[14,25], 有利于藻席的保存, 形成层状藻类体。沥青质体是层状藻类体在还原环境

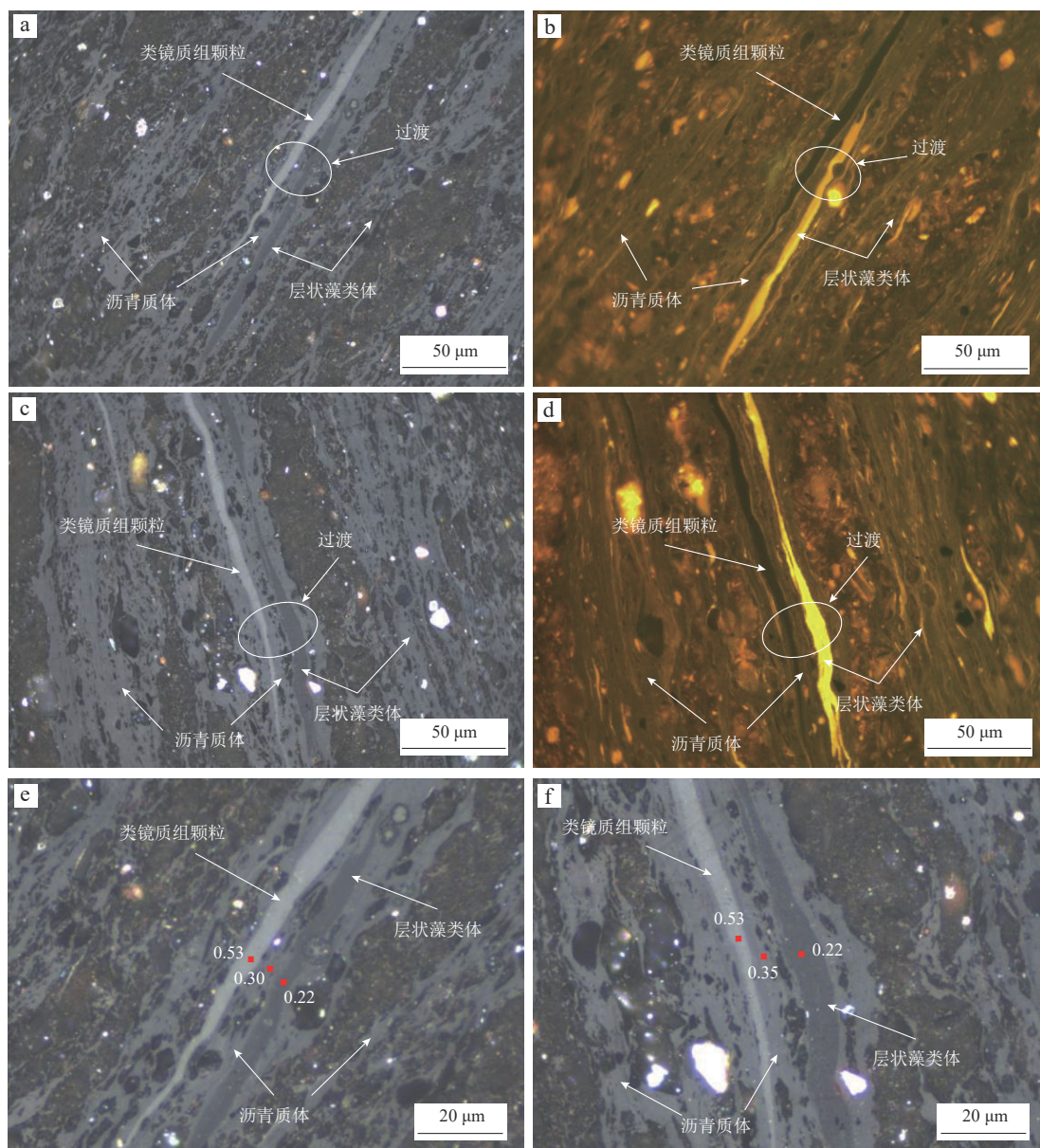


图6 华北北部中元古界下马岭组页岩中层状藻类体、沥青质体和类镜质组颗粒之间的过渡变化特征照片(样品XML-4)

Fig. 6 Transitional shifts in optical properties of lamalginites, bituminite, and vitrinite-like maceral particles in the outcrop sample (sample XML-4) from shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China

- a. 类镜质组颗粒、沥青质体和层状藻类体的过渡,反射光;b. 视域同a图,荧光;c. 类镜质组颗粒、沥青质体和层状藻类体的过渡,反射光;d. 视域同c图,荧光;e. 视域同a图,反射率特征;f. 视域同c图,反射率特征
(图中的红色小方块表示反射率的测点位置,数字代表显微组分反射率。)

下经微生物降解形成的产物^[55]。缺氧生物降解的强度和效率明显弱于好氧生物降解,但是,随着微生物的缺氧降解作用持续时间和强度的增加(如硫酸盐还原菌),可能导致层状藻类体或沥青质体进一步降解,富氢组分消耗殆尽,有机质荧光完全消失,从而形成类镜质组颗粒^[41,43]。下马岭组页岩中层状藻类体、沥青质体和层状藻类体三者产状类似,光性存在过渡变化,也验证了沉积物内部这种微生物降解强度的变化(图6)。下马岭组页岩样品中广泛存在黄铁矿(图4,

图6),说明该沉积时期硫酸盐还原菌作用较强,这也为类镜质组颗粒的成因提供了间接证据。Sanei等^[47]在Alum页岩中也观察到了层状藻类体和沥青质体的光性过渡变化,也提出沥青质体荧光的减弱是由于厌氧细菌(如产甲烷菌和硫酸盐还原菌)对有机质的降解作用造成的。

储层中的沥青质铀矿是由于储层孔隙中的原油受到了放射性矿物颗粒的离子辐射聚合作用形成的^[50-51,53]。然而,由于低渗透率和低孔隙度,页岩中沥

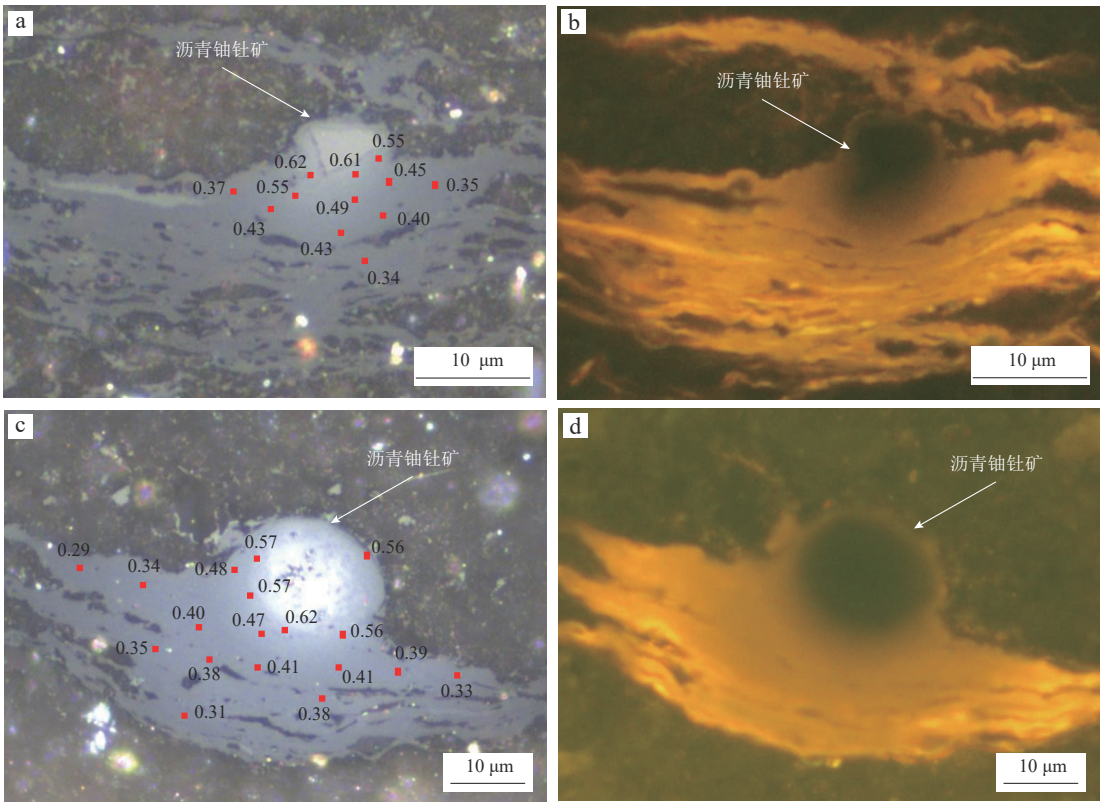


图7 华北北部中元古界下马岭组页岩中沥青铀钍矿的光性特征照片(样品XML-6)
Fig. 7 Optical properties of thucholite in the shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China (sample XML-6)
a. 沥青铀钍矿,反射光,页岩;b. 视域同a图,荧光;c. 沥青铀钍矿,反射光,页岩;d. 视域同c图,荧光
(图中的红色小方块代表反射率的测点位置,数字代表有机质的反射率。)

表4 华北北部中元古界下马岭组页岩中沥青铀钍矿的放射性矿物颗粒元素组成

Table 4 Elemental composition of radioactive mineral particles of thucholite in the shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China												
元素 含量/%	样品	1	2	3	4	5	6	7	8	独居石	锆石	钍石
	O	27.67	37.61	27.66	27.49	31.16	26.12	37.55	20.95	nc	nc	nc
	Si	0	12.19	0	0.04	0.14	0	5.58	9.14	nc	14.96	8.79
	P	13.80	13.37	14.98	13.26	14.26	13.64	0	1.14	13.09	nc	nc
	Ca	0	0	0	0	0.73	0	0	0.38	nc	nc	nc
	Y	0	0	0	0	1.41	0	0	1.10	nc	nc	nc
	La	14.16	4.69	12.84	15.60	8.80	11.16	0	0	11.08	nc	nc
	Ce	32.01	25.03	32.71	34.76	23.22	30.27	0	0	23.05	nc	nc
	Pr	1.51	0	1.73	0.63	2.43	2.67	0	0	nc	nc	nc
	Nd	8.62	7.11	10.07	5.93	8.95	12.38	0	0	9.43	nc	nc
	Sm	0	0	0	0	0.87	0	0	0	nc	nc	nc
	Th	2.23	0	0	2.29	6.80	0	56.87	67.29	5.27	nc	69.88
	U	0	0	0	0	0	0	0	0	nc	nc	nc
	Zr	0	0	0	0	1.22	0	0	0	nc	47.38	nc
	Hf	0	0	0	0	0	2.92	0	0	nc	nc	nc
总含量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—	—
矿物颗粒	独居石	独居石	独居石	独居石	独居石	独居石	独居石	钍石	钍石	—	—	—

注:数字1—8表示沥青铀钍矿样品的序号;独居石和锆石的平均化学成分是根据 Rasmussen 等^[50]计算得到的;钍石的平均化学成分是根据 Förster 等^[54]计算得到的;“nc”表示其含量尚未计算或含量极少;“—”表示无数据。

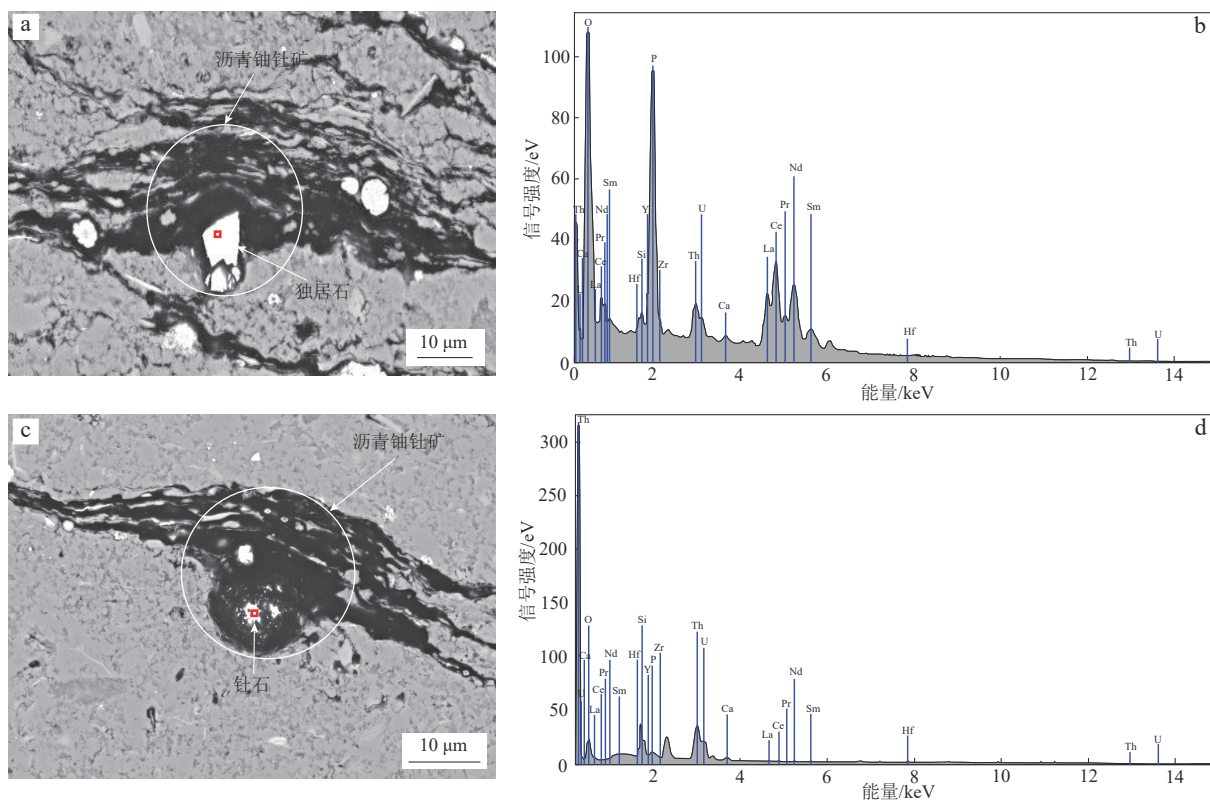


图8 华北北部中元古界下马岭组页岩中沥青铀钍矿的扫描电镜照片和放射性矿物颗粒的X射线能谱(样品XML-6)

Fig. 8 Scanning electron microscopy images and X-ray spectra of radioactive mineral particles for thucholite in shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China (sample XML-6)

a. 沥青铀钍矿和独居石,页岩,扫描电镜;b. 图a中独居石的能谱;c. 沥青铀钍矿和钍石,页岩,扫描电镜;d. 图c中钍石的能谱
[图中的红色小方框表示扫描电镜能谱(SEM-EDX)分析点。]

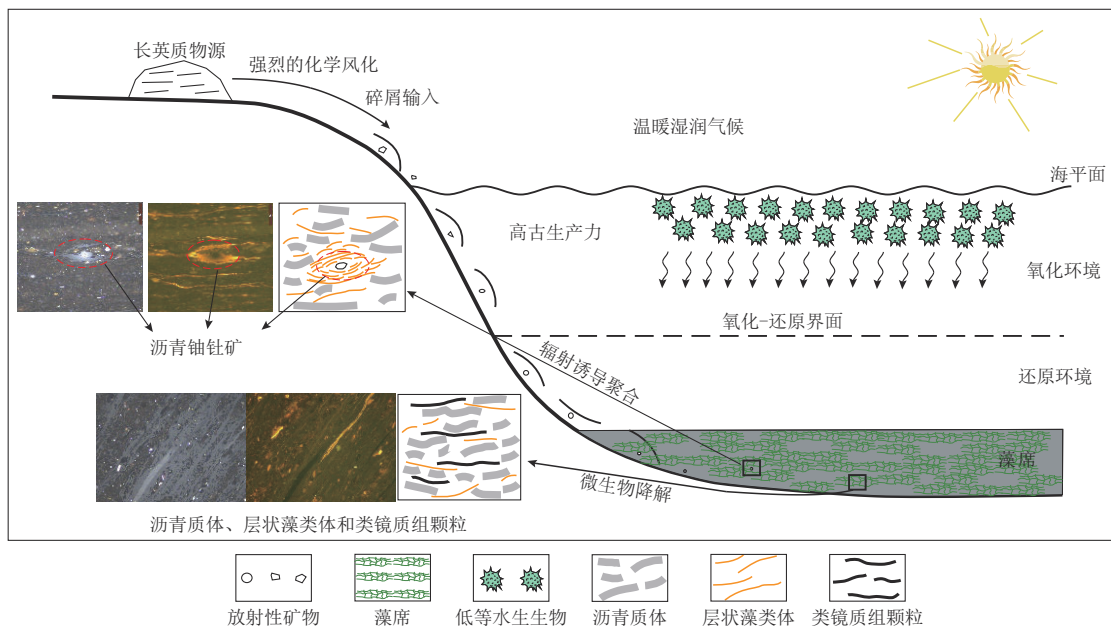


图9 华北北部中元古界下马岭组页岩中典型显微组分成因模式

Fig. 9 Genetic modes of typical macerals in the shales of the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in the northern part of North China

青铀钍矿的成因与储层中的会大不相同^[13]。下马岭组页岩中沥青铀钍矿的外皮有机质呈黄色荧光,与样

品中层状藻类体的荧光相似,产状也类似,表明沥青铀钍矿的外皮有机质原本就是层状藻类体。通过元素地

球化学研究发现,样品中放射性矿物颗粒(独居石和钍石)主要来源于长英质物源,物源区经历了强烈的化学风化作用^[25],这些放射性矿物颗粒经过搬运而落入沉积界面的藻席中。放射性矿物颗粒对藻类进行离子辐射诱导聚合,形成了沥青铀钍矿(图9)^[13]。

4 结论

1) 中元古界下马岭组页岩有机质生源贡献相对简单,但它的有机显微组分面貌较复杂,包括沥青质体、层状藻类体、矿物沥青基质、类镜质组颗粒和沥青铀钍矿。

2) 沥青质体和层状藻类体是最丰富的显微组分。类镜质组颗粒是由于遭受了强烈的缺氧微生物降解作用而形成。下马岭组页岩中沥青铀钍矿是有机质遭受放射性矿物颗粒的离子辐射聚合作用形成的,其中放射性矿物颗粒主要是独居石和少量的钍石。在实际样品中,发现了样品中的放射性热辐射对有机质成熟度有一定的影响,但是影响范围较小。类镜质组颗粒因其原生性和同沉积的特征,其反射率可用于评价有机质成熟度。

参 考 文 献

- [1] LUO Qingyong, GEORGE S C, XU Yaohui, et al. Organic geochemical characteristics of the Mesoproterozoic Hongshuizhuang Formation from northern China: Implications for thermal maturity and biological sources [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 99: 23–37.
- [2] 王铁冠. 燕山地区震旦亚界油苗的原生性及其石油地质意义 [J]. *石油勘探与开发*, 1980, 7(2): 34–52.
WANG Tieguan. The originality of sub-Sinian oil seedlings in Yanshan area and its petroleum geological significance [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1980, 7(2): 34–52.
- [3] 王晓梅, 张水昌, 王华建, 等. 烃源岩非均质性及其意义——以中国元古界下马岭组页岩为例 [J]. *石油勘探与开发*, 2017, 44(1): 32–39.
WANG Xiaomei, ZHANG Shuichang, WANG Huajian, et al. Significance of source rock heterogeneities: A case study of Mesoproterozoic Xiamaling Formation shale in North China [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2017, 44(1): 32–39.
- [4] ZHANG Shuichang, WANG Xiaomei, HAMMARLUND E U, et al. Orbital forcing of climate 1.4 billion years ago [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(12): E1406–E1413.
- [5] ZHANG Shuichang, WANG Xiaomei, WANG Huajian, et al. Sufficient oxygen for animal respiration 1,400 million years ago [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(7): 1731–1736.
- [6] SUMMONS R E, POWELL T G, BOREHAM C J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(7): 1747–1763.
- [7] 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.
- [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] CHAKRABORTY P P. Facies architecture and sequence development in a Neoproterozoic carbonate ramp: Lakheri Limestone Member, Vindhyan Supergroup, Central India [J]. *Precambrian Research*, 2004, 132(1/2): 29–53.
- [10] DAYAL A M, MANI D, MADHAVI T, et al. Organic geochemistry of the Vindhyan sediments: Implications for hydrocarbons [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 91: 329–338.
- [11] FEDOROV D L. The stratigraphy and hydrocarbon potential of the Riphean-Vendian (Middle-Late Proterozoic) succession on the Russian platform [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1997, 20(2): 205–221.
- [12] ZDANAVICIUTE O, LAZAUSKIENE J. Hydrocarbon migration and entrapment in the Baltic Syncline [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(4): 517–527.
- [13] 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.
- [14] LUO Genming, HALLMANN C, XIE Shucheng, et al. Comparative microbial diversity and redox environments of black shale and stromatolite facies in the Mesoproterozoic Xiamaling Formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 151: 150–167.
- [15] WANG Xiaomei, ZHAO Wenzhi, ZHANG Shuichang, et al. The aerobic diagenesis of Mesoproterozoic organic matter [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 13324.
- [16] ZHANG Shuichang, WANG Xiaomei, WANG Huajian, et al. The oxic degradation of sedimentary organic matter 1400 Ma constrains atmospheric oxygen levels [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(8): 2133–2149.
- [17] CANFIELD D E, ZHANG Shuichang, WANG Huajian, et al. A Mesoproterozoic iron formation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(17): E3895–E3904.
- [18] SHI Miao, YU Bingsong, ZHANG Jinchuan, et al. Evolution of organic pores in marine shales undergoing thermocompression: A simulation experiment using hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 59: 406–413.
- [19] SONG Dongjun, TUO Jincai, ZHANG Mingfeng, et al. Hydrocarbon generation potential and evolution of pore characteristics of

- Mesoproterozoic shales in North China: Results from semi-closed pyrolysis experiments [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 62: 171–183.
- [20] 王鹏威, 刘忠宝, 张殿伟, 等. 川东地区二叠系海相页岩有机质富集对有机质孔发育的控制作用[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(2): 379–392.
- WANG Pengwei, LIU Zhongbao, ZHANG Dianwei, et al. Control of organic matter enrichment on organic pore development in the Permian marine organic-rich shale, eastern Sichuan Basin [J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(2): 379–392.
- [21] 秦婧, 钟宁宁, 齐雯, 等. 华北北部洪水庄组有机岩石学[J]. *石油与天然气地质*, 2010, 31(3): 367–374.
- QIN Jing, ZHONG Ningning, QI Wen, et al. Organic petrology of the Hongshuizhuang Formation in northern North China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2010, 31(3): 367–374.
- [22] 刘岩, 钟宁宁, 田永晶, 等. 中国最老古油藏——中元古界下马岭组沥青砂岩古油藏[J]. *石油勘探与开发*, 2011, 38(4): 503–512.
- LIU Yan, ZHONG Ningning, TIAN Yongjing, et al. The oldest oil accumulation in China: Meso-Proterozoic Xiamaling Formation bituminous sandstone reservoirs [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2011, 38(4): 503–512.
- [23] WANG Hongzhen, QIAO Xiufu. Proterozoic stratigraphy and tectonic framework of China [J]. *Geological Magazine*, 1984, 121(6): 599–614.
- [24] 柳永清, 刘晓文, 李寅. 燕山中、新元古代裂陷槽构造旋回层序研究——兼论裂陷槽构造旋回概念及级序的划分[J]. *地球学报*, 1997, 18(2): 142–149.
- LIU Yongqing, LIU Xiaowen, LI Yin. Tectonic cyclic sequences in the Mesoproterozoic and Neoproterozoic aulacogen of Yanshan—A concept of aulacogen tectonic cycle and its hierarchy [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1997, 18(2): 142–149.
- [25] WU Jin, LI Hao, GOODARZI F, et al. Geochemistry and depositional environment of the Mesoproterozoic Xiamaling shales, northern North China [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 215(Part B): 110730.
- [26] 乔秀夫, 高林志, 张传恒. 中朝板块中、新元古界年代层柱与构造环境新思考[J]. *地质通报*, 2007, 26(5): 503–509.
- QIAO Xiufu, GAO Linzhi, ZHANG Chuanheng. New idea of the Meso- and Neoproterozoic chronostratigraphic chart and tectonic environment in Sino-Korean Plate [J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(5): 503–509.
- [27] 潘建国, 曲永强, 马瑞, 等. 华北地块北缘中新元古界沉积构造演化[J]. *高校地质学报*, 2013, 19(1): 109–122.
- PAN Jianguo, QU Yongqiang, MA Rui, et al. Sedimentary and tectonic evolution of the Meso-Neoproterozoic strata in the northern margin of the north China block [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2013, 19(1): 109–122.
- [28] 张琴, 周琛, 田寒云, 等. 华北龙山区青白口系混积岩层序地层格架及发育模式[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(4): 792–803.
- ZHANG Qin, ZHOU Chen, TIAN Hanyun, et al. Sequence stratigraphic framework and model of mixed siliciclastic-carbonate rocks in the Qingbaikouan System, Longshan area, North China [J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(4): 792–803.
- [29] 王铁冠, 钟宁宁, 王春江, 等. 冀北坳陷下马岭组底砂岩古油藏成藏演变历史与烃源剖析[J]. *石油科学通报*, 2016, 1(1): 24–37.
- WANG Tieguan, ZHONG Ningning, WANG Chunjiang, et al. Source beds and oil entrapment-alteration histories of fossil-oil-reservoirs in the Xiamaling Formation basal sandstone, Jibei Depression [J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2016, 1(1): 24–37.
- [30] 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[J]. *科学通报*, 2008, 53(21): 2617–2623.
- GAO Linzhi, ZHANG Chuanheng, SHI Xiaoying, et al. New evidence of zircon SHRIMP age of Xiamaling Formation in North China ancient land belongs to Mesoproterozoic [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2008, 53(21): 2617–2623.
- [31] 高林志, 张传恒, 史晓颖, 等. 华北青白口系下马岭组凝灰岩锆石 SHRIMP U–Pb 定年[J]. *地质通报*, 2007, 26(3): 249–255.
- GAO Linzhi, ZHANG Chuanheng, SHI Xiaoying, et al. Zircon SHRIMP U–Pb dating of the tuff bed in the Xiamaling Formation of the Qingbaikouan System in North China [J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(3): 249–255.
- [32] WANG Xiaomei, ZHANG Shuichang, WANG Huajian, et al. Oxygen, climate and the chemical evolution of a 1 400 million year old tropical marine setting [J]. *American Journal of Science*, 2017, 317(8): 861–900.
- [33] 张惠民. 中国前寒武纪岩石的磁性地层学研究[J]. *前寒武纪研究进展*, 2000, 23(1): 22–34.
- ZHANG Huimin. Magnetostratigraphy of Precambrian rocks in China [J]. *Progress in Precambrian Research*, 2000, 23(1): 22–34.
- [34] ZHANG Shuanhong, ZHAO Yue, SANTOSH M. Mid-Mesoproterozoic bimodal magmatic rocks in the northern North China craton: Implications for magmatism related to breakup of the Columbia supercontinent [J]. *Precambrian Research*, 2012, 222/223: 339–367.
- [35] 马奎, 王铜山, 胡素云, 等. 铀对古老烃源岩有机质生烃影响——以华北花园地区下马岭组元古界烃源岩为例[J]. *东北石油大学学报*, 2017, 41(2): 35–43, 120.
- MA Kui, WANG Tongshan, HU Suyun, et al. Effect of radioactive uranium on the hydrocarbon generation of organic matter in the ancient source rocks: Case study of Proterozoic Xiamaling hydrocarbon source rocks in Xihuayuan district of North China [J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2017, 41(2): 35–43, 120.
- [36] 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.
- [37] 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):

- 453-462.
- WU Chaodong, CHEN Qiying, 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): 453-462.
- [38] 李苗春, 丁海, 焦堃, 等. 湘西三岔地区牛蹄塘组黑色岩系有机岩石学特征[J]. *天然气地球科学*, 2012, 23(6): 1077-1089.
- LI Miaochun, DING Hai, JIAO Kun, et al. Organic petrology of Niutitang Formation in Sancha, western Hunan Province, China[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2012, 23(6): 1077-1089.
- [39] 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.
- [40] 王濡岳, 胡宗全, 龙胜祥, 等. 四川盆地上奥陶统五峰组-下志留统龙马溪组页岩储层特征与演化机制[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(2): 353-364.
- WANG Ruyue, HU Zongquan, LONG Shengxiang, et al. Reservoir characteristics and evolution mechanisms of the Upper Ordovician Wufeng-Lower Silurian Longmaxi shale, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(2): 353-364.
- [41] 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.
- [42] 马新华, 闫海军, 陈京元, 等. 四川盆地安岳气田震旦系气藏叠合岩溶发育模式与主控因素[J]. *石油与天然气地质*, 2021, 42(6): 1281-1294, 1333.
- MA Xinhua, YAN Haijun, CHEN Jingyuan, et al. Development patterns and constraints of superimposed karst reservoirs in Sinian Dengying Formation, Anyue Gas Field, Sichuan Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2021, 42(6): 1281-1294, 1333.
- [43] 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).
- 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).
- [44] ALPERN B. Petrographie du kerogene [J]. *Kerogene-Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks*, 1980: 339-384.
- [45] 王飞宇, 何萍, 程顶胜, 等. 下古生界高—过成熟烃源岩有机成熟度评价[J]. *天然气地球科学*, 1994, 5(6): 1-14.
- WANG Feiyu, HE Ping, CHENG Dingsheng, et al. Evaluation of organic maturity of high-over-mature source rocks in Lower Paleozoic[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1994, 5(6): 1-14.
- [46] 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.
- [47] SANEI H, PETERSEN H I, SCHOVSBØ 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] DAHL J, HALLBERG R, KAPLAN I R. The effects of radioactive decay of uranium on elemental and isotopic ratios of alum shale kerogen [J]. *Applied Geochemistry*, 1988, 3(6): 583-589.
- [53] ENGLAND G L, RASMUSSEN B, KRAPEZ B, et al. The origin of uraninite, bitumen nodules, and carbon seams in Witwatersrand gold-uranium-pyrite ore deposits, based on a Permo-Triassic analogue[J]. *Economic Geology*, 2001, 96(8): 1907-1920.
- [54] FÖRSTER H J, HARLOV D E, MILKE R. Composition and Th-U-total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, south Island, New Zealand [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2000, 38(3): 675-684.
- [55] PICKEL W, KUS J, FLORES D, et al. Classification of liptinite-ICCP System 1994 [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 169: 40-61.

(编辑 张玉银)