

矿物岩石地球化学通报

Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry

ISSN 1007-2802, CN 52-1102/P

《矿物岩石地球化学通报》网络首发论文

题目：海相富有机质页岩在热演化过程中的氮含量和同位素组成变化及其地质意义
作者：白杨，陈践发，吴进，李响，刚文哲，罗情勇，徐学敏，陈娟
收稿日期：2025-01-07
网络首发日期：2025-05-13
引用格式：白杨，陈践发，吴进，李响，刚文哲，罗情勇，徐学敏，陈娟. 海相富有机质页岩在热演化过程中的氮含量和同位素组成变化及其地质意义[J/OL]. 矿物岩石地球化学通报. <https://link.cnki.net/urlid/52.1102.P.20250512.1235.001>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

海相富有机质页岩在热演化过程中的氮含量和同位素组成变化及其地质意义

白杨^{1,2}, 陈践发^{1,2*}, 吴进³, 李响⁴, 刚文哲^{1,2}, 罗情勇^{1,2}, 徐学敏⁵, 陈娟⁶

1. 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. 中国石油大庆油田有限责任公司成都勘探开发研究院, 成都 610000; 4. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 西安 710018; 5. 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037; 6. 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, 南宁 530001

摘要: 氮(N)主要以有机和无机的形式赋存于海相富有机质页岩中,探讨氮同位素组成在热演化过程中的变化有助于揭示岩石内部氮的转化和同位素分馏机制。关于岩石中无机氮同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$)的相关研究目前较缺乏。本文提出了一种高效提取沉积岩中无机氮的方法,并以低成熟海相富有机质页岩为研究对象,开展了高压釜热模拟实验,以及总有机碳(TOC)、总氮(TN)、总氮同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$)和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 分析。结果表明,在热演化早期,无机氮的热挥发造成少量氮损失,使TN降低,而 $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 变化不显著;在热演化后期,岩石系统的氮损失显著,其主导机制逐渐转变为有机氮的热裂解脱氮,使TN降低, $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值均显著增大。本研究揭示了不同赋存态氮的热稳定性和同位素分馏的差异,为探究 N_2 和 NH_3 成因机制提供了多元的研究视角。

关键词: 氮同位素; 氮含量; 热演化; 无机氮; 同位素分馏

中图分类号: P593 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20250011

Variations in nitrogen content and isotopic composition of marine organic-rich shales during thermal evolution and their geological significance

BAI Yang^{1,2}, CHEN Jian-fa^{1,2,*}, WU Jin³, LI Xiang⁴, GANG Wen-zhe^{1,2}, LUO Qing-yong^{1,2}, XU Xue-min⁵, CHEN Juan⁶

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, Beijing 102249, China;
2. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;
3. Chengdu Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield, China National Petroleum Corporation (CNPC), Chengdu 610000, China;
4. Exploration and Development Research Institute of PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China;
5. National Research Center for Geoanalysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
6. Key Laboratory of Environment Change and Resource Use in Beibu Gulf (Nanning Normal University), Ministry of Education, Nanning 530001, China

Abstract: Nitrogen(N) mainly exists in organic and inorganic forms in marine organic-rich shale, and exploring the variations in nitrogen isotope composition during thermal evolution can help to reveal the mechanisms of nitrogen transformation and isotope fractionation within the rocks. Research on inorganic nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$) in shale is still limited. This study proposed a method

收稿编号: 2025-0005, 2025-01-07 收到, 2025-03-04 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41972127); 广西科技基地和人才专项项目(桂科AD23026072)

第一作者简介: 白杨(1996—), 女, 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. email: baiyang_1995@163.com

*通信作者简介: 陈践发(1961—), 男, 教授, 研究方向: 同位素地球化学和天然气地球化学. email: jfchen@cup.edu.cn

引用此文:

白杨, 陈践发, 吴进, 李响, 刚文哲, 罗情勇, 徐学敏, 陈娟. 2025. 海相富有机质页岩在热演化过程中的氮含量和同位素组成变化及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20250011

Bai Y, Chen J F, Wu J, Li X, Gang W Z, Luo Q Y, Xu X M, Chen J. 2025. Variations in nitrogen content and isotopic composition of marine organic-rich shales during thermal evolution and their geological significance. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20250011

for efficiently extracting inorganic nitrogen from sedimentary rocks, and performed high-pressure vessel thermal simulation experiments on low-maturity marine shale to analyze the total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), total nitrogen isotope ($\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$), and $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ in the shale. The results showed that in the early stage of thermal evolution, the devolatilization of inorganic nitrogen caused a small amount of nitrogen loss, which decreased TN, while the changes of $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ were not significant; in the late stage of thermal evolution, the nitrogen loss was significant, and the dominant mechanism gradually shifted to the thermal cracking and denitrification of organic nitrogen, which decreased TN and significantly increased $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$. The differences in thermal stability and isotopic fractionation of nitrogen in different forms provide a diversified research perspective for exploring the mechanism of N_2 and NH_3 genesis.

Key words: nitrogen isotope; nitrogen content; thermal evolution; inorganic nitrogen; isotope fractionation

0 引言

氮(N)是地球生命不可或缺的元素之一,在海洋环境中以硝态氮(NO_3^- 、 NO_2^-)、铵态氮(NH_4^+)和可溶有机氮等多种生物可利用的形态存在(Ader et al., 2016; 曹剑等, 2023)。这些氮受氧化还原条件和多种生物地球化学作用的影响,最终被生物同化并通过死亡埋藏而保存(Quan and Adeboye, 2021)。上述过程伴随着不同程度的同位素分馏效应,因此海相沉积物的氮同位素组成能够成为揭示水体氧化还原条件和研究氮的生物地球化学循环的重要工具(Hoefs, 2009; Chang et al., 2022; LaGrange et al., 2023; 邢腾等, 2023)。

沉积物(岩)中的氮主要有两种存在形式,即赋存于有机质中的有机氮和以 NH_4^+ 形式存在于硅酸盐黏土矿物(以伊利石为主)晶格中的无机氮(Williams et al., 1995; Shigemitsu et al., 2009; Chen et al., 2023; Song et al., 2023)。以往的研究表明,海相沉积物中的氮大多源于生物捕获(不包含陆源输入携带的外源伊利石晶格中的 NH_4^+)(Williams et al., 1995; Freudenthal et al., 2001; Thomazo and Papineau, 2013)。生物死亡埋藏后成为沉积物的重要组成部分,而沉积物的成岩演化过程涉及一系列氮的生物化学变化。有机质的降解作用促使部分有机氮转化为 NH_4^+ 而释放至孔隙水中,随后被黏土矿物吸附并固定在矿物晶格中,形成沉积岩中的无机氮(Williams et al., 1995)。部分有机氮随着有机质的生烃过程被排出,剩余有机氮则赋存于干酪根中(Xu et al., 2024)。在变质作用过程中,有机氮和无机氮之间进一步转化,造成岩石系统氮的损失(Boudou et al., 2008; Plessen et al., 2010; Halama et al., 2021)。由此可见,热演化过程中沉积岩内部氮的相态变化复杂,而不同赋存态的氮的同位素组成变化仍需深入研究。

当前的研究多聚焦于热演化过程中沉积岩或干酪根的氮含量和同位素组成变化。Baxby等(1994)指出,

在沉积物的早期成岩过程中,有机氮会因微生物作用或化学矿化作用以 NH_3 的形式逸散,同时也会通过聚合作用进入热稳定性更强的干酪根大分子得以保留,这两个过程共同影响着岩石中有机氮含量的变化。Schimmelmann和Lis(2010)通过干酪根样品与 NH_4Cl 溶液接触的热模拟实验研究,发现随着有机质热演化程度的增加,干酪根和溶液中无机氮的同位素组成趋向于均质化,揭示了地下环境中有机和无机氮原子间存在双向交换现象。Stüeken等(2017)利用岩石样品的总氮同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$)组成和干酪根的氮同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$)组成,通过计算得到无机氮的同位素($\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$)组成,并提出在低变质作用之前,两种赋存态氮相之间的同位素分馏效应较大,可达3‰~4‰。Chen等(2023)通过对我国鄂尔多斯盆地延长组和松辽盆地青山口组泥页岩研究,发现当有机质的镜质体反射率为0.7%~1.3%时,沉积岩的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 均不发生显著变化。总体而言,热演化过程中不同赋存态氮的同位素组成变化规律尚不明确,尤其是关于 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 的研究十分匮乏。这主要源于沉积岩中无机氮含量很低,提取难度大,且用常规方法难以单独检测其同位素值(罗根明, 2024)。为深入探究沉积岩热演化过程中不同赋存态氮的含量和同位素组成的变化,本研究采用高压釜热模拟实验获取不同成熟度的海相页岩样品,并提出了一种新的方法用于提取富有机质沉积岩中的无机氮组分,进而测定各成熟度岩石样品的总有机碳(TOC)和总氮(TN),以及 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值。此研究直观展现了热演化过程中海相富有机质页岩氮含量及同位素组成变化,对于解释不同赋存态氮的同位素组成特征差异、理解岩石内部不同赋存态氮的热稳定性和同位素分馏差异具有重要意义,也为利用沉积岩氮同位素研究古环境和重建海洋氮循环奠定了基础。

1 样品及分析测试方法

1.1 样品采集及预处理

通过调研得知,目前可采集的低成熟古老海相页

岩颇为稀缺,其中下马岭组页岩和Alum页岩分别代表了中元古代和寒武纪时期的典型低成熟海相页岩(Nielsen and Schovsbo, 2006; Luo et al., 2021; 张荷青等, 2022; 张水昌等, 2022)。因此,本研究选用河北下花园地区的1块中元古界下马岭组低成熟海相页岩(样品编号R1),和斯堪的纳维亚半岛瑞典Öland地区的1块寒武系Alum低成熟海相页岩(样品编号R2)为研究对象,开展热模拟实验及后续的元素和同位素组成研究。另外,还选取4块TOC含量存在差异的下马岭组低成熟海相页岩样品,用于无机氮组分提取方法的效果评价。对研究样品开展的TOC、TN含量、X射线衍射分析、热模拟实验、无机氮组分提取实验、氮同位素组成的测试均在中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室完成。

样品需先进行预处理。为减少风化淋滤以及人为因素的污染,先用去离子水和无水乙醇对岩石表面进行清洗,并干燥。将80 g干燥后的岩石样品,均分成8等份,分别用黄金片包裹密封,防止热模拟实验过程中的交叉污染。

1.2 热模拟实验

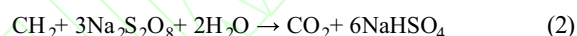
为了探究沉积岩氮同位素组成在有机质热演化过程中的变化,本研究设计了低成熟海相页岩的高压釜热模拟实验。将黄金密封包裹后的样品分别放置在清洗干燥后的高压釜中进行热模拟。在每个模拟温度点的高压釜内,2个样品之间以及样品与釜之间用高岭土和石英(质量比为1:10)的混合物填充分隔(便于热模拟结束后取样)。热模拟实验首先于30 min内将温度从室温升温至200 ℃,随后维持1 ℃/min的恒定升温速率,直至达到目标温度点。目标温度点分别为300、325、350、400、425、450、500和550 ℃,在到达预设温度点后,均持续加热72 h(Luo et al., 2021; Wu et al., 2023)。热模拟过程中各个温度点所对应的静岩压力和静水压力均随加热温度的升高逐渐增大。热模拟实验的压力和温度的误差范围分别为 ± 1 MPa和 ± 5 ℃。最后,收集热模拟实验产生的固体残渣样品,并研磨至100目以下,用于后续的分析测试。

1.3 无机氮组分提取的方法

本次研究对比了前人的实验方法,发现目前常用的提取无机氮组分的方法主要包括 H_2O_2 提取黏土法和 NaClO 氧化法,这两种方法均可在一定程度上去除有机质(郭利成等, 2016; Zhu et al., 2018)。然而,值得注意的是,它们都会对沉积岩无机氮的同位素组成的测试结果产生影响。具体而言,在 H_2O_2 提取黏土法的实验过程中,溶液pH值偏低($\text{pH} < 5$)会造成硅酸盐黏土矿物分解,进而使部分无机氮从黏土矿物中释放

到溶液中。沉积岩中含氮化合物自身也具有较高的耐 H_2O_2 的性质,且 H_2O_2 对有机质尤其是高聚物的去除效果相对有限(Mikutta et al., 2005; Schlacher and Connolly, 2014)。因此,该方法会在多个方面影响无机氮同位素组成的测试结果。 NaClO 氧化法虽能控制溶液pH值稳定在9.5(Anderson, 1961),但对黏土矿物层间结合态有机质的氧化效果有限。同时,当加热温度大于40 ℃时会促使结晶较差的矿物向结晶较好的矿物转变,且会改变伊利石等含铝矿物的成分(Mikutta et al., 2005),因此该方法也不适用于无机氮同位素测定的前处理。

为了高效提取沉积岩中的无机氮组分,且不破坏其原始的无机氮同位素组成,本文提出了一种新的提取无机氮组分的方法,即过硫酸钠氧化-黏土分离法,实验中以碳酸氢钠作为缓冲液。过硫酸钠与有机碳反应的理论依据为(Meier and Menegatti, 1997):



实验具体操作步骤如下(图1):(1)称取2 g研磨至100目以下的沉积岩样品,用二氯甲烷和甲醇(93:7)在70 ℃水浴条件下抽提72 h,以去除可溶有机氮;(2)将抽

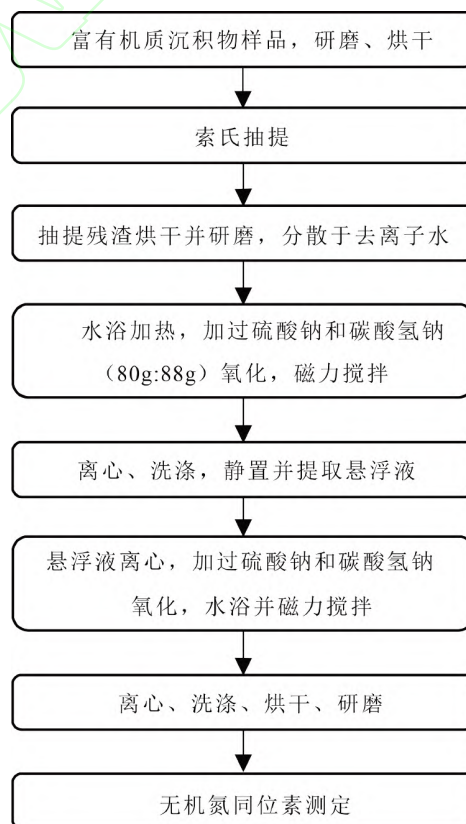


图1 过硫酸钠氧化-黏土分离法提取无机氮组分的实验流程图

Fig.1 The experimental flow chart of extracting inorganic nitrogen components by sodium persulfate oxidation-clay separation method

提残渣风干后进一步研磨至200目以下,再置于1000 mL去离子水中,超声震荡使样品充分分散;(3)将岩石溶液水浴加热至80℃,再加入过硫酸钠和碳酸氢钠(80g:88g)分别作为氧化剂和缓冲剂。此时pH值稳定在7.5左右,磁力搅拌24 h;(4)以5000 r/min的转速离心5 min进行固液分离,倾倒入清液后,再次加入去离子水,震荡洗涤氧化之后的残渣,再次离心,重复洗涤和离心过程2~3次;(5)将洗涤离心后的氧化残渣转移至100 mL玻璃烧杯中,加入100 mL去离子水,超声震荡1 min后在室温状态下静置5 min,吸取上层悬浮液直至液面下降至固体粉末与水的界面上方1 cm处。重复该步骤3~5次,直至溶液静置后呈澄清状态;(6)对提取的悬浮液重复步骤(3)~(4),然后烘干,研磨至200目。

在实验过程中,控制溶液pH值在7.5左右是至关重要的,这防止了反应过程中沉积岩的黏土矿物结构被破坏以及无机氮组分被释放。在加热反应之后对氧化残渣反复进行去离子水洗涤,可以去除溶液中残余的无机盐离子。这一方面防止了在之后的静置悬浮过程中因溶液离子浓度较大而造成的黏土矿物快速沉降,从而不利于对黏土矿物的提取;另一方面无机盐(碳酸钠)中存在大量碳原子,直接烘干进行同位素检测会导致样品中的碳氮比过高,从而影响无机氮同位素数据的准确性。对悬浮的黏土组分进行提取,是为了减少样品中重矿物(不含无机氮)的含量,从而实现待测样品中无机氮浓度的提升,有利于无机氮同位素检测分析。

1.4 总有机碳、总氮含量和氮同位素组成的测定

称取100 mg研磨至200目以下的样品置于石英坩埚中,用浓度为12.5%的盐酸彻底除尽粉末样品中的无机碳。用蒸馏水反复冲洗至中性,然后将样品放置在70℃的恒温干燥箱中烘干待用。使用Leco CS230分析仪测定样品中的TOC含量,测试的标准偏差为0.1%。

在锡囊中称取约2 mg粉末样品,进行全岩的TN含量测试。测试仪器为vario MICRO cube元素分析仪,使用的标样为乙酰苯胺,分析精度为0.20%。

由于两组热模拟样品的全岩与无机氮组分的含氮量存在较大差异,为确保对各样品的氮同位素值测定的准确性,经过反复验证,在实验过程中对不同类型样品的进样量进行了调整。在进行 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 测试时,于锡囊中称取约30 mg全岩粉末样品进行分析测试。在进行 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 测试时,则称取60 mg处理后的粉末样品进行测试。测试仪器为EA(vario PYRO cube)-precis-ION联用同位素质谱仪。实验以氦气为载气,高纯氧

气为燃烧气体(压力为120~125 kPa,流速为20 mL/min)。反应炉的氧化管温度为1150℃,还原管温度为600℃。实验过程中使用的标样为USGS-61($\delta^{15}\text{N}=-2.87\text{‰}\pm 0.04\text{‰}$),USGS-62($\delta^{15}\text{N}=20.17\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$)和GSUS-64($\delta^{15}\text{N}=1.76\text{‰}\pm 0.06\text{‰}$),每10个样品进行一次标样校准,氮同位素值测试的标准偏差为0.4‰。

1.5 X射线衍射(XRD)分析

将约5 g原始样品粉碎至200目后置于样品板凹槽中,用玻璃片压实样品板上的粉末,直至样品表面平整均匀且与样品板处于同一水平面,再将样品板置于D2 Phaser衍射仪中进行全岩分析。其入射狭缝为0.6 mm,探测器使用8 mm狭缝,扫描角度 2θ 为 $4.5^\circ\sim 50^\circ$,步长 0.02° ,每步时间0.5 s。

称量约1 g提取的无机氮组分样品并研磨至200目置于100 mL烧杯中,加入约100 mL蒸馏水搅拌溶解,然后对溶液进行超声处理使黏土颗粒充分分散。静置4 h后用滴管提取上部悬浮的黏土溶液约50 mL置于离心管中,以3000 r/min的速度离心30 min。倾倒入清液后用吸管将底部的黏土颗粒均匀涂抹于玻璃片上,待其自然晾干后制成光滑的黏土自然定向片。先后将黏土自然定向片、50℃饱和乙二醇干燥器加热7~9 h的定向片、450~500℃加热2.5 h后的定向片置于衍射仪中进行黏土矿物分析。入射狭缝为0.2 mm,探测器3 mm狭缝,步长 0.02° ,每步时间0.5 s,扫描角度 2θ 分别为 $3.5^\circ\sim 15^\circ$ 、 $3.5^\circ\sim 30^\circ$ 和 $3.5^\circ\sim 15^\circ$ 。分析结束后对衍射谱图进行拟合并评估不同矿物的相对丰度。

2 分析测试结果

2.1 无机氮组分提取效果评价

由于无机氮被固定在硅铝酸盐矿物伊利石晶格中,因此需要明确该方法是否会破坏原始的无机矿物组成和结构,进而影响原始无机氮含量和无机氮同位素组成。Menegatti等(1999)通过黏土矿物X射线衍射(XRD)、火焰原子吸收光谱(FAAS)和透射电子显微镜(TEM)分析等方法,明确了过硫酸钠与中性缓冲液(在本研究中使用碳酸氢钠)对沉积有机质的氧化过程对岩石的原始矿物结构、化学组成和多种同位素组成的影响。其中,XRD分析结果显示氧化处理前后未见样品中原始矿物含量的变化以及新矿物的生成,FAAS分析数据表明岩石样品的无机元素浓度也没有发生显著变化,而TEM观测也证实了黏土矿物的二维形态保存完整。因此认为经该方法处理后不会改变岩石的黏土矿物成分和原始无机氮同位素组成。

在进行有机氮去除效果的验证时,由于氧化处理后残余有机氮含量很低,部分数据低于仪器可准确检

测的下限,而有机氮以与有机碳结合的形式存在,因此,可通过对岩石残余有机碳含量的检测来鉴定剩余有机氮含量的高低。选取的4块下马岭组页岩样品的原始TOC含量存在明显差异,是为了鉴定该方法对不同有机质丰度的岩石有机质去除能力的稳定性。对4块样品均进行了H₂O₂提取黏土法、NaClO氧化法和过硫酸钠氧化-黏土分离法的处理,并对处理前后岩石有机碳含量进行对比(表1)。对比结果显示,H₂O₂处理仅能去除约一半有机质;NaClO氧化处理后有机质去除率大幅度提升,可达90%以上;而过硫酸钠氧化-黏土分离法对有机质的去除效果最显著,处理后岩石残余有机碳含量均低于0.2%,去除率高达96%以上。因此过硫酸钠氧化-黏土分离法相比于H₂O₂提取黏土法

和NaClO氧化法有明显改善。

2.2 有机质成熟度评价

原始样品和热模拟样品的地球化学信息见表2。原始样品R1的TOC含量为5.80%,S₁为0.45 mg/g,S₂为18.96 mg/g,氢指数为327 mg HC/g TOC;原始样品R2的TOC含量为16.22%,S₁为1.29 mg/g,S₂为70.64 mg/g,氢指数为435 mg HC/g TOC。2块样品的有机质类型均为II₁型(Luo et al.,2021)。由于中元古界下马岭组页岩和寒武系Alum页岩样品均缺乏高等植物来源的镜质组,无法使用经典的成熟度指标R_o进行有机质成熟度评价。鉴于沉积有机质的成熟度主要取决于热演化史,Luo等(2021)基于高压釜热模拟实验测量了热模拟后固体残渣样品中有机显微组分的反射率,建立了

表1 H₂O₂提取黏土法、NaClO氧化法和过硫酸钠氧化-黏土分离法处理前后岩石中有机碳含量对比

Table 1 Comparison of TOC content before and after oxidation treatment with hydrogen peroxide, Sodium hypochlorite, and sodium persulfate

| 样品名称 | 岩性 | 处理前TOC/% | H ₂ O ₂ 处理/% | | NaClO处理/% | | Na ₂ S ₂ O ₈ 处理/% | |
|------|------|----------|------------------------------------|-----|-----------|-----|--|-----|
| | | | 残余有机碳 | 去除率 | 残余有机碳 | 去除率 | 残余有机碳 | 去除率 |
| D1 | 黑色页岩 | 4.64 | 1.90 | 59 | 0.25 | 95 | 0.10 | 98 |
| D2 | 黑色页岩 | 5.29 | 3.69 | 30 | 0.31 | 94 | 0.06 | 99 |
| D3 | 黑色页岩 | 2.57 | 1.53 | 40 | 0.19 | 93 | 0.10 | 96 |
| D4 | 黑色页岩 | 10.57 | 4.78 | 55 | 0.89 | 92 | 0.20 | 98 |

表2 研究样品地球化学特征

Table 2 Geochemical characteristics of the samples studied.

| 样品号 | 层位 | 加热温度/℃ | TOC/% | S ₁ /(mg/g) ^a | S ₂ /(mg/g) ^a | S ₁ +S ₂ /(mg/g) ^a | t _{max} /℃ ^a | HI/(mg HC/g TOC) ^a | EqVR _o /% | TN/% | C _{org} /N/(mol/mol) | δ ¹⁵ N _{bulk} /‰ | δ ¹⁵ N _{sil} /‰ |
|-----|------|--------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|-------------------------------|----------------------|------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| R1 | 下马岭组 | — | 5.80 | 0.45 | 18.96 | 19.41 | 441 | 327 | 0.44 | 0.18 | 37.6 | 3.0 | 1.2 |
| | | 300 | 4.76 | — | — | — | — | — | 0.63 | 0.17 | 32.6 | 3.5 | 1.3 |
| | | 325 | 4.41 | — | — | — | — | — | 0.99 | 0.15 | 34.3 | 3.2 | 1.8 |
| | | 350 | 5.49 | — | — | — | — | — | 1.62 | 0.15 | 42.7 | 3.7 | 1.8 |
| | | 400 | 4.55 | — | — | — | — | — | 1.96 | 0.14 | 37.9 | 3.8 | 1.7 |
| | | 425 | 5.23 | — | — | — | — | — | 2.43 | 0.14 | 43.6 | 4.3 | 2.3 |
| | | 450 | 4.90 | — | — | — | — | — | 2.53 | 0.12 | 47.6 | 4.8 | 2.8 |
| | | 500 | 5.10 | — | — | — | — | — | 3.34 | 0.09 | 66.1 | 5.5 | 3.8 |
| | | 550 | 5.00 | — | — | — | — | — | 4.44 | 0.07 | 83.3 | 6.7 | 5.6 |
| R2 | 上寒武统 | — | 16.22 | 1.29 | 70.64 | 71.93 | 420 | 435 | 0.43 | 0.38 | 49.2 | 3.3 | 1.3 |
| | | 300 | 13.79 | — | — | — | — | — | 0.68 | 0.38 | 42.3 | 3.5 | 1.5 |
| | | 325 | 11.97 | — | — | — | — | — | 0.95 | 0.33 | 42.8 | 3.4 | 1.7 |
| | | 350 | 11.28 | — | — | — | — | — | 1.38 | 0.32 | 41.1 | 3.6 | 2.0 |
| | | 400 | 11.32 | — | — | — | — | — | 2.05 | 0.33 | 40.5 | 3.2 | 2.0 |
| | | 425 | 10.41 | — | — | — | — | — | 2.40 | 0.31 | 33.6 | 3.3 | 2.8 |
| | | 450 | 9.73 | — | — | — | — | — | 2.74 | 0.30 | 40.5 | 3.6 | 3 |
| | | 500 | 9.67 | — | — | — | — | — | 3.50 | 0.24 | 46.1 | 4.3 | 3.8 |
| | | 550 | 9.51 | — | — | — | — | — | 4.47 | 0.21 | 52.8 | 5.6 | 5.3 |

注:a数据引自Luo等(2021);“—”表示无数据。

其与镜质体反射率的等效转换关系式。本研究应用等效转换公式计算得到了热模拟样品各温度点所对应的等效镜质体反射率,即EqVR_o。计算结果表明,随着加热温度的升高,样品的有机质成熟度由原始的0.43%~0.44%升高到300 °C的0.63%~0.68%、325 °C的0.95%~0.99%、350 °C的1.38%~1.62%、400 °C的1.96%~2.05%、425 °C的2.40%~2.43%、450 °C的2.53%~2.74%、500 °C的3.34%~3.50%,直至550 °C的4.44%~4.47%(图2)。根据加热温度与EqVR_o的强烈正相关关系发现,样品有机质的成熟度随加热温度的升高呈线性增加(图2)。

2.3 有机碳和氮元素组成

两组研究样品在热模拟实验前后的TOC、TN含量和C_{org}/N原子比的测试结果见表2和图3。其中,样品R1在整个热模拟实验过程中的TOC含量为4.41%~5.80%,整体变化不显著。样品R2在热演化过程中TOC含量为9.51%~16.22%,且随热演化程度的增加,TOC呈逐渐减小的趋势。

样品R1在热模拟实验过程中的TN含量在0.07%~0.18%之间,样品R2的TN含量在0.21%~0.38%之间。两组样品的TN含量均随热演化程度的增加而呈逐渐减小的趋势。

样品R1和R2的C_{org}/N比值分别为32.6~83.3和33.6~52.8。在加热温度低于400 °C时,在同一温度点样品R2的C_{org}/N比值高于或接近R1的比值,且二者均

无显著的规律性变化;而当加热温度超过400 °C时,两组样品的C_{org}/N比值均表现出明显增大的趋势,且二者的关系转变为R1比R2的C_{org}/N比值高。

2.4 总氮同位素组成和无机氮同位素组成

R1和R2两组热模拟样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值的检测结果如表2和图3所示。其中,样品R1的原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值为3.0‰,在热模拟实验过程中,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值整体分布在3.0‰~6.7‰。样品R2的原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值为3.3‰,在热演化过程中整体分布在3.2‰~5.6‰。两组样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值变化特征相似,具体表现为:在加热温度低于400 °C时, $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值随着岩石热演化程度

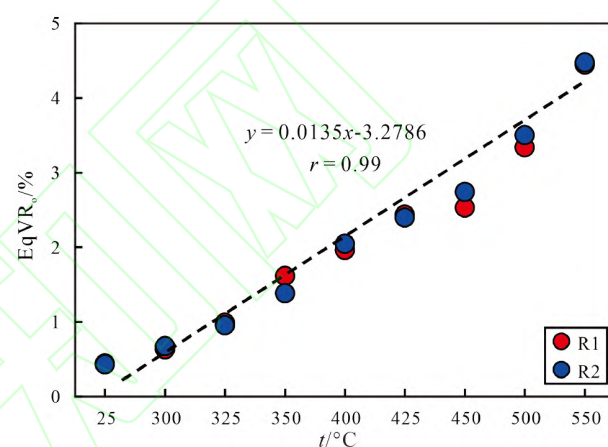


图2 模拟温度与热成熟度关系图

Fig.2 Plot of simulated temperature versus thermal maturity.

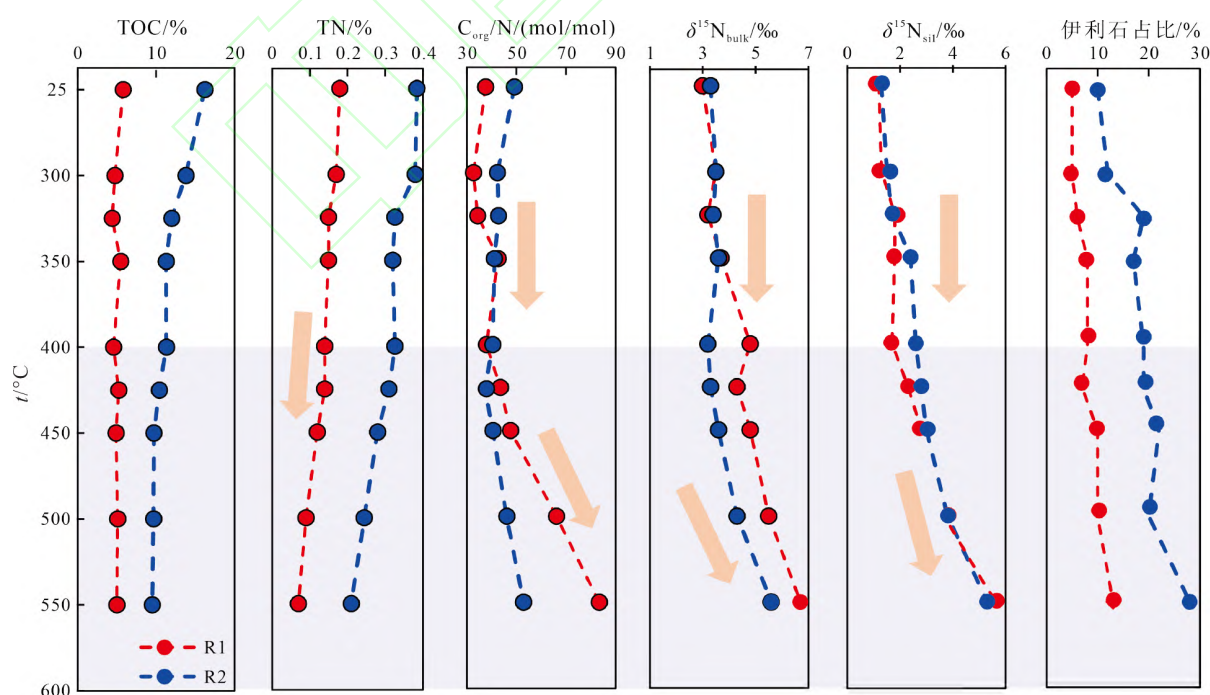


图3 热模拟样品的不同参数随温度的变化

Fig.3 Variation of different parameters with temperature for simulated samples.

的增加无显著变化,而在加热温度超于400 °C时,两组样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值均明显增大。

样品R1的原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值为1.2‰,比原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值偏低,在热演化过程中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值分布在1.2‰~5.6‰。样品R2的原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值为1.3‰,在热演化过程中分布在1.3‰~5.3‰。两组样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值变化趋势也相似,具体表现为:在加热温度低于400 °C时, $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值随着岩石热演化程度的增加变化不明显,而在加热温度超于400 °C时,两组样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值均显著增大。

2.5 矿物成分分析

XRD分析结果显示,样品R1的全岩矿物组成中石英含量占比最多(占48.9%),黏土矿物含量次之(占46.5%),另含有2.1%的斜长石和2.5%的钾长石。在黏土矿物中,95%为伊蒙混层,伊利石含量仅占5%,未识别到高岭石和绿泥石(图4)。原始样品R2的全岩矿物组成中黏土矿物占比最多(占36.1%),石英含量次之(占26.1%),另含有3.7%的钾长石、1.5%的斜长石、4.9%的白云石、5.6%的黄铁矿、4.2%的石膏和8.4%的普通辉石。在黏土矿物中,75%为伊蒙混层,高岭石占15%,伊利石占10%(图4)。在热演化过程中,样品R1的黏土矿物成分简单,且整体变化不显著,伊利石在黏土矿物中占比由5%增加至13%;样品R2则表现为伊蒙混层占比变化不明显,高岭石含量逐渐减少直至消失,伊利石含量显著增多,由10%增加至28%(图4)。

3 讨论

3.1 热演化对氮含量的影响

为了更好地阐述有机质热演化和生烃过程对沉积岩氮含量的影响,图5a和5b绘制了本次研究中两组

海相页岩的TN、 $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 比值随等效镜质体反射率的变化关系。总体来看,TN值呈现逐渐降低的趋势,而 $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 比值则表现出明显的“两阶段变化”:热演化前期相对稳定或略有减小,后期则显著增大,两个阶段以加热温度为400 °C为界线。这意味着在不同的热演化阶段,氮损失机制存在差异。

第一阶段(加热温度<400 °C, $\text{EqVR}_0<1.96\%\sim 2.05\%$),样品R1的TN含量由0.18%降低至0.14%, $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 比值在32.6至42.7之间波动;样品R2的TN含量由0.38%降低至0.33%, $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$ 比值由49.2降低至40.5。这意味着在此期间氮的损失量与有机碳相近,或比有机碳的损失略少。该阶段涉及有机质生烃的多个过程,而有机质生烃无疑是影响沉积岩氮含量的重要因素(Tissot and Welte,1984)。在有机质演化的早期阶段,即生物化学生气阶段($R_0<0.5\%$),细菌等微生物的氨化作用会导致有机氮转化为 NH_3 ,其中有相当一部分 NH_3 会进而转化成 N_2 。它们均通过扩散作用直接造成岩石系统的氮损失(朱岳年,1999; 刘文汇等,2005),尽管本研究不涉及这一过程。随着热演化程度的增加,有机质进入热降解生油气阶段($0.5\%<R_0<1.2\%$)和热裂解生湿气阶段($1.2\%<R_0<2.0\%$)(Tissot and Welte,1984)。Luo等(2021)报道了本研究所涉及的热模拟样品在此过程中藻类衍生的类脂组(具有较强生烃能力和弱热稳定性)逐渐消失,反映了有机质显微组分的变化,揭示了有机质向烃类以及热稳定性更强的干酪根大分子的转化。此时,一部分N原子与烃类物质结合形成吡咯、吡啶等含氮化合物,并成为原油的重要组成部分(Oldenburg et al.,2007; Yan et al.,2020; Bai et al.,2024)。若此时岩石存在排液态烃的

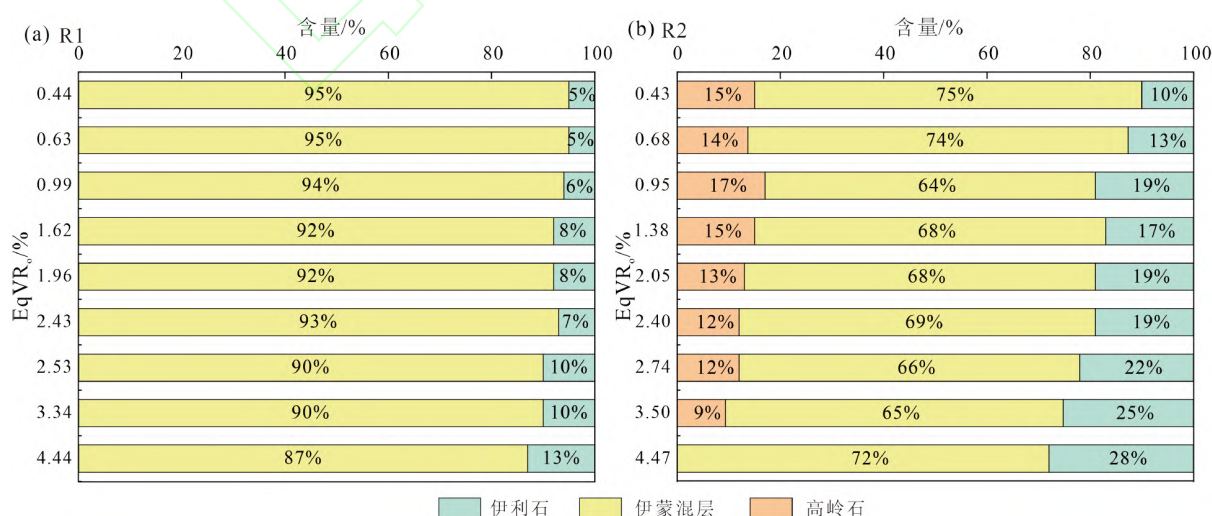
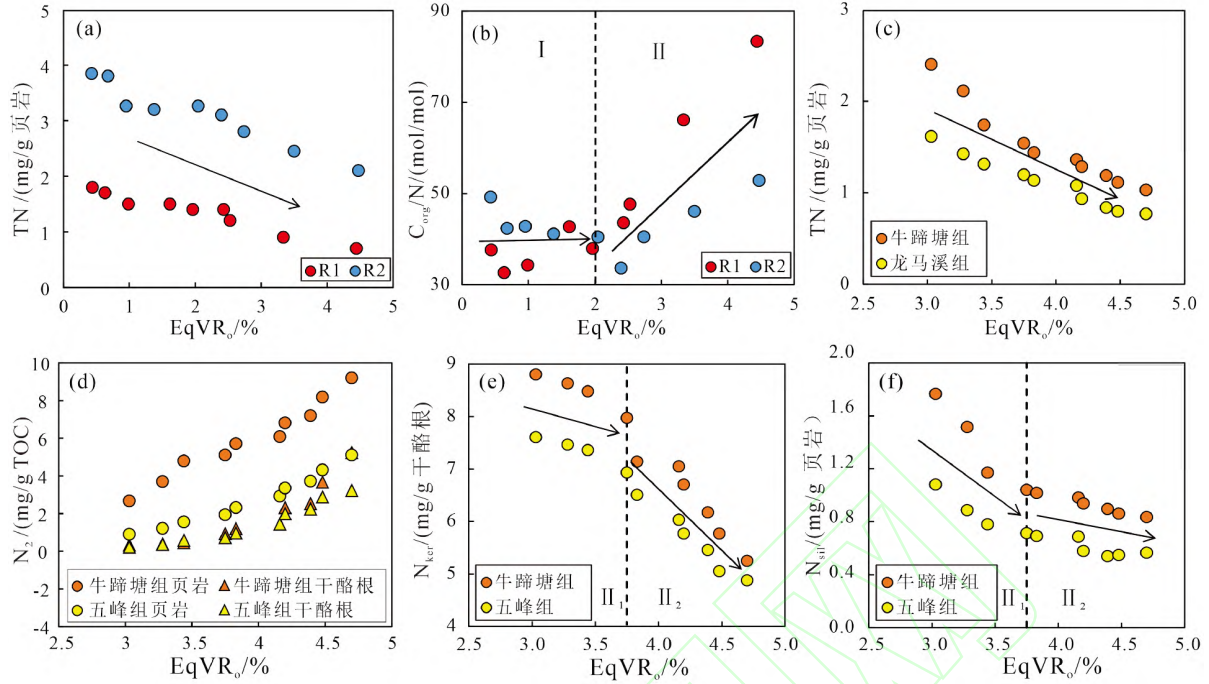


图4 两组样品的黏土矿物含量在热模拟实验中的变化

Fig.4 Variation of clay mineral content of two sets of samples in thermal simulation experiments



牛蹄塘组、五峰组和龙马溪组的数据据王东升(2023)

图5 总氮、干酪根氮、无机氮的含量及 N_2 产量随热演化程度的变化关系

Fig.5 Relationships between the contents of TN, N_{ker} , N_{sil} and N_2 production during the thermal evolution

过程,则会造成一定的氮损失(Williams et al., 1995)。在本研究中,由于热模拟样品质量较小,且被黄金密封包裹,因此该过程对岩石氮含量的影响可忽略不计。一部分氮则通过聚合作用进入干酪根大分子中被保留,对岩石系统的总氮含量以及岩石中有机氮的含量均没有显著影响(Quan and Adeboye, 2021)。除此之外,岩石中剩余的氮吸收热量达到了其氨基($-NH_2$)断裂所需的活化能(170~210 kJ/mol),因而转化为无机氮(NH_3/N_2)的形式被保留或逸散(朱岳年, 1999),并对沉积岩氮含量产生影响。

除此之外,与有机质生烃演化过程同时发生的是黏土矿物的生成和转化(Du et al., 2021),这造成了本研究中高岭石和伊蒙混层占比的减少以及伊利石含量的逐渐增多(图4)。伊利石表面对 NH_4^+ 的吸附作用以及晶格中 K^+ 与 NH_4^+ 的置换是岩石系统中无机氮保存的重要途径,也是造成岩石中有机氮和无机氮含量变化的重要过程(Williams and Ferrell, 1991; Feng et al., 2024)。随着伊利石的不断生成,部分有机质转化生成的 NH_4^+ 会被保留在岩石系统中。与此同时,与干酪根直接进行热裂解脱氮过程类似的是,岩石中的无机氮组分也会产生热挥发作用,使氮以 NH_3 和 N_2 的形式从系统中损失(Bebout and Fogel, 1992)。综上所述, NH_3/N_2 从岩石系统中逸散,是本研究热演化第一阶段岩石中TN含量降低的关键因素,要判断逸散的 $NH_3/$

N_2 的物质来源是有机还是无机组分还需结合氮同位素组成的变化进一步分析。 C_{org}/N 比值的波动或略微降低则是由于该阶段氮的损失往往是伴随烃类气体的逸散而发生的,且氮的损失整体并不显著。

第二阶段(加热温度大于400 °C, $EqVR_o > 1.96\% \sim 2.05\%$),样品R1的TN含量由0.14%降低至0.07%, C_{org}/N 比值由37.9升高至83.3;样品R2的TN含量由0.33%降低至0.21%, C_{org}/N 比值由40.5升高至52.8,意味着在此期间氮的损失明显增多,且远超过有机碳的损失量。此时有机质进入深部高温生气阶段($R_o > 2.0\%$),部分干酪根大分子受到的热量达到了热裂解脱氮的活化能(210~290 kJ/mol)(朱岳年, 1999),导致含氮有机质直接裂解生成 N_2 ,并随着气态烃的逸散而损失(Quan and Adeboye, 2021; Xu et al., 2024)。干酪根将进一步缩聚成富碳的残余物质,直至最终石墨化(Boudou et al., 2008; Stüeken et al., 2023)。与第一阶段相似的是,该阶段也发生了部分有机氮向无机氮的转化,并伴随着伊利石的生成而被保存(Wang et al., 2024),对岩石系统的氮含量没有显著影响。与第一阶段不同的是,此时干酪根以生成气态产物为主,且大量干酪根所受到的热量达到了热裂解脱氮的活化能,因此有机氮主要以 N_2 的形式逸散(朱岳年, 1999)。 C_{org}/N 比值明显增大(图5b),表明氮比碳的损失更明显,这与 N_2 的生成量增多和干酪根生烃能力减弱有

关。王东升(2023)在研究牛蹄塘组、五峰组和龙马溪组海相页岩中氮的热解模式时发现,在该阶段岩石总氮含量逐渐降低(图5c),与本研究结果(图5a)一致。而在相同热解温度下,页岩样品比干酪根样品具有更高的 N_2 产量(图5d),这表明此时页岩中 N_2 的释放包含了干酪根结合的有机氮的热解释放和硅酸盐结合的无机氮的热解释放。通过对比热解过程中干酪根有机氮和页岩中无机氮各自的变化趋势发现,第二阶段可被进一步划分为 II_1 和 II_2 两个亚段,其中有机氮在 II_1 亚段的消耗速率明显低于 II_2 亚段(图5e),而无机氮则正好与之相反(图5f)。这证实了尽管该阶段氮的损失均以 N_2 逸散的形式为主,但生成机理存在差异,在 II_1 亚段以无机氮的热挥发作用为主,而 II_2 亚段以干酪根的直接热脱氮作用更显著。

3.2 热演化对氮同位素组成的影响

为了更好地对比 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值和 $\delta^{15}N_{sil}$ 值在热演化过程中的变化趋势,图6a、6b绘制了本次研究中两组热模拟海相页岩不同赋存态氮的同位素值与等效镜质体反射率的变化关系。所研究样品的 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值和 $\delta^{15}N_{sil}$ 值变化的阶段性与上文中TN和 C_{org}/N 比值变化所呈现的“两阶段”相吻合。

在第一阶段,样品R1的 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值由3.0‰增至3.8‰,变化幅度为0.8‰, $\delta^{15}N_{sil}$ 值由1.2‰增至1.7‰,变化幅度为0.5‰;样品R2的 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值在3.3‰~3.6‰之间变化,总的变化幅度小于0.3‰, $\delta^{15}N_{sil}$ 值由1.3‰增至2.0‰,变化幅度为0.7‰。对比发现,两组样品的 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值变化幅度均小于0.8‰,表明在该阶段 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值没有受到热演化过程的强烈影响;而 $\delta^{15}N_{sil}$ 值的变化幅度均小于0.7‰,意味着该阶段热演化对 $\delta^{15}N_{sil}$ 值影响也不显著。如3.1所述,该阶段存在以 NH_3/N_2 的逸散为主的岩石系统氮损失,而 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值变化不明显,揭示了氮损失过程未伴随显著的同位素

分馏。假设发生损失的 NH_3/N_2 的物质来源以干酪根结合的有机氮为主,则会造成干酪根氮含量的降低,同时根据动力学同位素分馏原理,这也会导致 $\delta^{15}N_{ker}$ 的增大(Galimov, 2006),与前人研究提出的在该阶段干酪根氮含量和同位素组成均没有显著变化的认识并不相符(Xu et al., 2024; Chen et al., 2023)。另外,干酪根直接裂解脱氮所需的活化能较高,在此阶段难以实现(朱岳年, 1999)。因此,认为在第一阶段氮损失以无机氮的热挥发过程为主要途径。根据瑞利分馏原理,理论上这会导致 $\delta^{15}N_{sil}$ 值增大,然而,由于无机氮源自干酪根的转化,其氮同位素组成相较于干酪根偏轻。因此,即便有少量的氮损失, $\delta^{15}N_{sil}$ 值的增大也并不明显。这与本研究所得出的 $\delta^{15}N_{sil}$ 值变化特征(图6)相吻合。而 $\delta^{15}N_{sil}$ 值的变化对 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值(尤其是样品R2)未产生显著影响,原因在于低成熟海相页岩中无机氮含量占总氮的比例很小(Stüeken et al., 2017; 罗根明, 2024)。R2的TOC含量高,无机氮占比较R1更低,且热挥发生成 NH_3/N_2 的程度有限,因此对总氮而言分馏效果更加不显著(Ader et al., 2016)。

除此之外,造成两组样品 $\delta^{15}N_{sil}$ 值略微增大的另一个可能原因是有机氮向无机氮的转化。在遵循动力学同位素分馏原理的基础上,该过程将造成无机氮组分逐渐富集 ^{15}N ,而 $\delta^{15}N_{ker}$ 逐渐变轻(Galimov, 2006)。这属于岩石系统内部的氮转化,对全岩的 $\delta^{15}N_{bulk}$ 值不造成显著影响。然而上文已提及, $\delta^{15}N_{ker}$ 值在该热演化阶段并未出现显著变化,且在大量地质样品的干酪根中均得以证实(Williams et al., 1995; Ader et al., 2016; Chen et al., 2023),这也是 $\delta^{15}N_{ker}$ 值被广泛用作指示水体沉积环境变化的重要指标的前提(Godfrey et al., 2013; Stüeken et al., 2017; Kipp et al., 2018)。这意味着干酪根向无机氮的转化过程对二者同位素组成均未造成显著影响。对此,有学者提

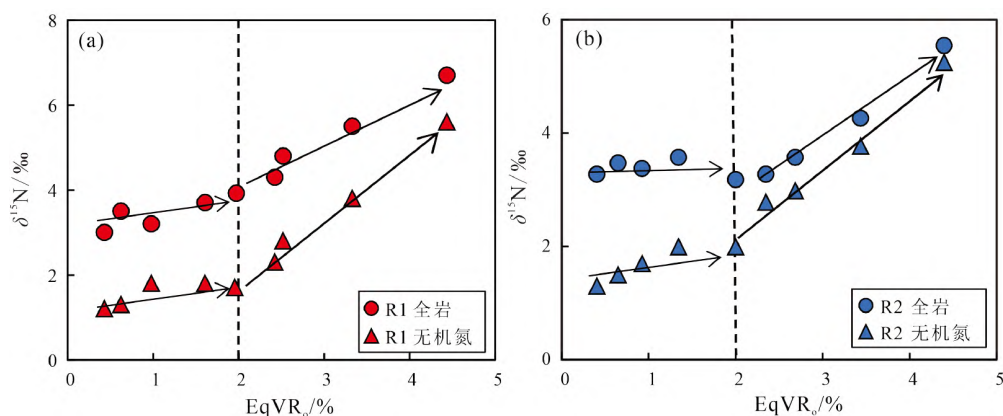


图6 全岩氮同位素值和无机氮同位素值随热演化程度的变化关系

Fig.6 Variation of $\delta^{15}N_{bulk}$ and $\delta^{15}N_{sil}$ values with the degree of thermal evolution

出有机氮和无机氮的转化可能存在平衡分馏的过程,从而不会造成不同氮相的同位素组成差异(Schimmelmann and Lis, 2010)。而本研究认为,这是因为干酪根大分子以碳原子为物质基础,其裂解过程主要是以碳原子而非氮原子的同位素分馏为主导,因此 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值的变化并不显著。综上所述,无机氮的热挥发作用是第一阶段氮损失的主要原因,且热演化过程中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值变化并不显著。

在第二阶段,样品R1的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值由3.8‰逐渐增至6.7‰,变化幅度为2.9‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值由1.7‰增至5.6‰,变化幅度达3.9‰;样品R2的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值由3.2‰增至5.6‰,变化幅度为2.4‰, $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值由2.0‰增至5.3‰,变化幅度为3.3‰。通过对比,发现该阶段研究样品的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值表现出明显增大的特征,表明 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值受到了热演化程度的强烈影响。前已述及,该阶段包含有机氮向无机氮的转化,以及以 N_2 逸散为主的氮损失,且有机氮和无机氮分别发生了不同程度的热裂解脱氮和热挥发作用。由此可见,岩石系统的氮损失伴随着显著的同位素分馏效应,这是 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值明显增大的原因。该阶段 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值也明显变大,这归因于有机氮向无机氮的转化以及无机氮的热挥发作用。在高温高压条件下,干酪根中的化学键易发生断裂和重组,使较轻的氮同位素更容易参与到新的化学键的生成中,从而造成新生成的干酪根富集 ^{14}N ,而原有的干酪根中含氮杂原子基团则会发生转化或脱去,并伴随 ^{15}N 的富集而形成无机氮组分(Stüeken et al., 2017)。该反应对II₁和II₂亚段 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值的增大均有贡献。另外,在II₁亚段,以无机氮的热挥发为主的氮损失(图5f)也将造成 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值的增大。而对II₂亚段而言,干酪根的直接热脱氮(N_2)过程(图5e)会造成 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值的增大,这种分馏会对上述有机氮向无机氮转化所造成的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值的变小有所补偿。如Stüeken等(2017)研究表明澳大利亚Duffer组部分样品经历高级变质作用后 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值达3‰,比同时代变质程度更低的样品 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值偏高,即为干酪根热脱氮造成对 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值过度补偿的结果(Stüeken et al., 2017)。除此之外,不排除存在其他不改变 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 值的化学过程的存在,如Boudou等(2008)报道的在有机质变质作用后期,N-C₃含量呈指数型增长,并以牺牲吡咯和吡啶氮等为代价,有机氮快速消耗,但该过程有机氮未显示出明显的同位素分馏。

3.3 不同赋存态氮的同位素分馏及其地质意义

基于氮含量和同位素数据,可进一步分析不同赋存态氮的同位素组成轻重关系,并探究它们之间的同位素分馏过程,以便更深入地理解其地质意义。如图6所示,

在热演化早期阶段,两组样品均表现为 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值明显大于 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值,表明 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 比 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 偏重。这是干酪根向无机氮转化的过程中以富轻氮同位素优先发生反应所造成的结果。而热演化过程中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 的逐渐变重也将意味着 $\delta^{15}\text{N}_{\text{ker}}$ 的变轻,即使变化并不明显(Stüeken et al., 2017)。在该阶段氮损失不显著的前提下,岩石内蕴藏的有机氮与无机氮几乎可代表原始沉积有机质中的绝大部分氮。这一认识有力地证实了应用 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值来反映原始沉积有机质的氮同位素特征的可靠性。随着有机质进入过成熟阶段,岩石系统的氮损失加剧。此时, $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 均增大,但二者的差值逐渐缩小,为研究该阶段沉积岩有机质的成熟度变化提供了潜在的判识依据。但目前数据有限,二者之间具体的相关关系有待在后续工作中进一步探究。

此外,在有机质进入过成熟阶段之前,岩石系统的氮损失以无机氮的热挥发作用为主要途径,而随着热演化程度的增加,氮损失的主导机制逐渐转变为有机氮的热裂解。这凸显了岩石系统内部不同相态氮在热稳定性方面的显著差异。同时,在不同的热演化阶段,岩石系统中的有机氮和无机氮均以 N_2/NH_3 的形式发生差异损失,且在各阶段不同相态氮的同位素分馏程度不同,这使得氮同位素为深入探究 N_2 和 NH_3 成因机制提供了更多元的研究视角。

4 结论

(1)本研究建立了一种新方法,用于高效提取富有机质沉积岩中的无机氮组分,在不破坏沉积岩原始 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 的基础上,最大化去除有机质,降低有机氮对 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值检测的干扰,使数据准确性得以提升。

(2)基于氮含量和同位素组成的变化,提出了“两阶段”演化模式。在第一阶段,岩石系统以氮的内部分配为主,无机氮的热挥发造成少量氮损失,而 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值相对稳定(变化幅度<2‰)。这证实了 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 揭示原始沉积有机质的氮同位素特征的可靠性。

(3)在第二阶段,岩石系统氮损失显著,其主导机制逐渐由无机氮的热挥发转变为有机氮的热裂解脱氮,并造成 $\delta^{15}\text{N}_{\text{bulk}}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{sil}}$ 值的显著增大(变化幅度>2‰)。不同赋存态氮的这种热稳定性差异和同位素分馏差异为探究 N_2 和 NH_3 成因机制提供了多元的研究视角。

作者贡献声明: 白杨,实验设计、实验操作、数据分析和论文撰写;陈踐发,样品采集、实验设计和论文修改;吴进,实验操作、图件绘制和论文修改;李响,图件绘制和数据整理;刚文哲,实验设计和论文修改;罗情勇,样品采集;徐学敏,实验操

作;陈娟,论文修改。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢审稿人提出建设性的意见!

参考文献 (References):

- Ader M, Thomazo C, Sansjofre P, Busigny V, Papineau D, Laffont R, Cartigny P, Halverson G P. 2016. Interpretation of the nitrogen isotopic composition of Precambrian sedimentary rocks: Assumptions and perspectives. *Chemical Geology*, 429: 93–110
- Anderson J U. 1961. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10(1): 380–388
- Bai Y, Chen J F, Gang W Z, Zhu X J, Suchý V, Tang S Q, Wu J, Li M, Shi S B. 2024. Nitrogen isotopes of marine oils in the Tarim basin, China: Implications for the origin of organic matters and the paleoenvironment. *Petroleum Science*, 21(6): 3692–3705
- Baxby M, Patience R L, Bartle K D. 1994. The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen. *Journal of Petroleum Geology*, 17(2): 211–230
- Bebout G E, Fogel M L. 1992. Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina Schist, California: Implications for metamorphic devolatilization history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2839–2849
- Boudou J P, Schimmelmann A, Ader M, Mastalerz M, Sebito M, Gengembre L. 2008. Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4): 1199–1221
- 曹剑, 夏刘文, 胡文瑄, Stüeken E E, 支东明, 唐勇, 向宝力, 何文军. 2023. 中国陆相烃源岩氮同位素组成与有机质聚集. *石油实验地质*, 45(5): 912–925 [Cao J, Xia L W, Hu W X, Stüeken E E, Zhi D M, Tang Y, Xiang B L, He W J. 2023. Nitrogen isotope compositions and organic matter accumulation in terrestrial hydrocarbon source rocks in China. *Petroleum Geology & Experiment*, 45(5): 912–925 (in Chinese with English abstract)]
- Chang C, Wang Z F, Huang K J, Yun H, Zhang X L. 2022. Nitrogen cycling during the peak Cambrian explosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336: 50–61
- Chen J, Chen J F, Yao L P, Luo Q Y, Shi S B, Chen J P, Zhu L, Chen Z Y. 2023. Influencing factors and significance of organic and inorganic nitrogen isotopic compositions in lacustrine sedimentary rocks. *Geoscience Frontiers*, 14(2): 101501
- Du J Z, Cai J G, Lei T Z, Li Y L. 2021. Diversified roles of mineral transformation in controlling hydrocarbon generation process, mechanism, and pattern. *Geoscience Frontiers*, 12(2): 725–736
- Feng Q, Ma G Y, Zhou K Y, Chang T S, Zheng Z Z, Zheng X F, Tan E H, Lai Y, Zheng L W, Kao S J. 2024. Influence of terrigenous inorganic nitrogen on marine nitrogen cycle reconstruction inferred from sedimentary bulk nitrogen isotope. *Chemical Geology*, 670: 122449
- Freudenthal T, Wagner T, Wenzhöfer F, Zabel M, Wefer G. 2001. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: Evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(11): 1795–1808
- Galimov E M. 2006. Isotope organic geochemistry. *Organic Geochemistry*, 37(10): 1200–1262
- 郭利成, 吴佳斌, 熊尚发, 杨石岭. 2016. 基于静水沉降法的沉积物颗粒分选流程. *地球科学与环境学报*, 38(5): 694–699 [Guo L C, Wu J B, Xiong S F, Yang S L. 2016. New sedimentary particle sorting process based on hydrostatic sedimentation method. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 38(5): 694–699 (in Chinese with English abstract)]
- Godfrey L V, Poulton S W, Bebout G E, Fralick P W. 2013. Stability of the nitrogen cycle during development of sulfidic water in the redox-stratified late Paleoproterozoic Ocean. *Geology*, 41(6): 655–658
- Halama R, Bebout G E, Bea F. 2021. Nitrogen loss and isotopic fractionation during granulite-facies metamorphism in the lower crust (Ivrea Zone, NW Italy). *Chemical Geology*, 584: 120475
- Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 54–57
- Kipp M A, Stüeken E E, Yun M, Bekker A, Buick R. 2018. Pervasive aerobic nitrogen cycling in the surface ocean across the Paleoproterozoic Era. *Earth and Planetary Science Letters*, 500: 117–126
- LaGrange M T, Li K, Li L, Kabanov P, Konhauser K O, Harris B S, Biddle S K, Terlaky V, Gingras M K. 2023. An example of the Middle to Late Devonian marine nitrogen cycle from mudstones of the Horn River Group, Northwest Territories, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 618: 111512
- 刘文汇, 张殿伟, 高波, 郑建京, 王晓锋. 2005. 天然气来源的多种途径及其意义. *石油与天然气地质*, 26(4): 393–401 [Liu W H, Zhang D W, Gao B, Zheng J J, Wang X F. 2005. Multiple origins of natural gas and their significance. *Oil & Gas Geology*, 26(4): 393–401 (in Chinese with English abstract)]
- 罗根明. 2024. 氮的地球生物学循环: 生物与地质演化的耦联. *矿物岩石地球化学通报*, 43(5): 897–911, 896 [Luo G M. 2024. Geobiological cycling of nitrogen: coupled evolution of biology and geology. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43(5): 897–911, 896 (in Chinese with English abstract)]
- 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. *International Journal of Coal Geology*, 244: 103813
- Meier L P, Menegatti A P. 1997. A new, efficient, one-step method for the removal of organic matter from clay-containing sediments. *Clay Minerals*, 32(4): 557–563
- Menegatti A P, Früh-Green G L, Stille P. 1999. Removal of organic matter by disodium peroxodisulphate: effects on mineral structure, chemical composition and physicochemical properties of some clay minerals. *Clay Minerals*, 34(2): 247–257
- Mikutta R, Kleber M, Kaiser K, Jahn R. 2005. Review: organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Science Society of America Journal*, 69(1): 120–135
- Nielsen A T, Schovsbo N. 2006. Cambrian to basal Ordovician lithostratigraphy in southern Scandinavia. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 53: 47–92
- Oldenburg T B P, Larter S R, Huang H. 2007. Nitrogen isotope systematics of petroleum fractions of differing polarity—Neutral versus basic compounds. *Organic Geochemistry*, 38(10): 1789–1794

- Plessen B, Harlov D E, Henry D, Guidotti C V. 2010. Ammonium loss and nitrogen isotopic fractionation in biotite as a function of metamorphic grade in metapelites from western Maine, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16): 4759–4771
- Quan T M, Adeboye O O. 2021. Interpretation of nitrogen isotope profiles in petroleum systems: a review. *Frontiers in Earth Science*, 9: 705691
- Schimmelmann A, Lis G P. 2010. Nitrogen isotopic exchange during maturation of organic matter. *Organic Geochemistry*, 41(1): 63–70
- Schlacher T A, Connolly R M. 2014. Effects of acid treatment on carbon and nitrogen stable isotope ratios in ecological samples: a review and synthesis. *Methods in Ecology and Evolution*, 5(6): 541–550
- Shigemitsu M, Watanabe Y W, Narita H. 2009. Sedimentary inorganic nitrogen and its isotope ratio in the western subarctic Pacific over the last 145 kyr. *Journal of Oceanography*, 65(4): 541–548
- Song H Y, Xing T, Stüeken E E, Du Y, Zhu Y Y, Tao X W, Ni Q, Song H J. 2023. Isotopic differences and paleoenvironmental significance of nitrogen contained in bulk sedimentary rocks, decarbonated aliquots and kerogen extracts. *Chemical Geology*, 631: 121522
- Stüeken E E, Szilas K, van Hinsberg V J. 2023. Evaluating the biosignature potential of nitrogen concentrations in graphite and associated K-silicates. *Chemical Geology*, 617: 121274
- Stüeken E E, Zaloumis J, Meixnerová J, Buick R. 2017. Differential metamorphic effects on nitrogen isotopes in kerogen extracts and bulk rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 217: 80–94
- Thomazo C, Papineau D. 2013. Biogeochemical cycling of nitrogen on the early Earth. *Elements*, 9(5): 345–351
- Tissot B P, Welte D H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlag, 160–198
- 王东升. 2023. 上扬子地块早寒武世扬子海氧化-还原环境及页岩氮气成因机制. 北京: 中国地质大学(北京), 100–102 [Wang D S. 2023. Yangze ocean redox conditions and the origin mechanisms of molecular nitrogen in shales in the Early Cambrian Upper Yangze Block. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 100–102]
- Wang Q, Dai S F, Nechaev V P, French D, Graham I, Zhao L, Zhang S W, Liang Y, Hower J C. 2024. Transformation of organic to inorganic nitrogen in NH_4^+ -illite-bearing and Ga-Al-REE-rich bituminous coals: Evidence from nitrogen isotopes and functionalities. *Chemical Geology*, 660: 122169
- Williams L B, Ferrell R E. 1991. Ammonium substitution in illite during maturation of organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 39(4): 400–408
- Williams L B, Ferrell R E, Hutcheon I, Bakel A J, Walsh M M, Krouse H R. 1995. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4): 765–779
- Wu J, Luo Q Y, Zhang Y, Zhong N N, Goodarzi F, Suchý V, Li M J, Li D H, Wang W X, Tian X W, Song Z Z. 2023. The organic petrology of vitrinite-like maceral in the Lower Paleozoic shales: Implications for the thermal maturity evaluation. *International Journal of Coal Geology*, 274: 104282
- 邢腾, 朱园园, 李靖, 王诗宇, 杜勇, 邱海鸥, 宋虎跃. 2023. 沉积岩中不同形态氮的提取方法及其在古环境研究中的意义. *地球科学与环境学报*, 45(4): 941–952 [Xing T, Zhu Y Y, Li J, Wang S Y, Du Y, Qiu H O, Song H Y. 2023. Extraction methods of different forms of nitrogen from sedimentary rocks and their significance in palaeo-environmental research. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 45(4): 941–952 (in Chinese with English abstract)]
- Xu X M, Shen B, Chen J, Yang J J, Zhang X T, Qin J, Zhai J. 2024. Behavior of nitrogen contents and isotopes during thermal evolution and hydrocarbon generation in shale: Insights from hydrothermal experiments in a semiopen system. *ACS Earth and Space Chemistry*, 8(4): 760–774
- Yan G, Xu Y H, Liu Y, He W X, Chang X C, Tang P H. 2020. The evolution of acids and neutral nitrogen-containing compounds during pyrolysis experiments on immature mudstone. *Marine and Petroleum Geology*, 115: 104292
- 张荷青, 于炳松, 李博, 陈欣阁, 刘辉, 周园. 2022. 华北张家口下花园地区中元古界下马岭组沉积环境与源区构造背景. *矿物岩石地球化学通报*, 41(6): 1261–1272 [Zhang H Q, Yu B S, Li B, Chen X G, Liu H, Zhou Y. 2022. Sedimentary environmental conditions and the provenance tectonic setting of the Middle Proterozoic Xiamaling Formation in the Xiahuayuan area, Zhangjiakou, North China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(6): 1261–1272 (in Chinese with English abstract)]
- 张水昌, 王华建, 王晓梅, 叶云涛. 2022. 中元古代增氧事件. *中国科学: 地球科学*, 52(1): 26–52 [Zhang S C, Wang H J, Wang X M, Ye Y T. 2022. The Mesoproterozoic oxygenation event. *Scientia Sinica (Terrae)*, 52(1): 26–52 (in Chinese with English abstract)]
- Zhu X J, Cai J G, Wang G L, Song M S. 2018. Role of organo-clay composites in hydrocarbon generation of shale. *International Journal of Coal Geology*, 192: 83–90
- 朱岳年. 1999. 天然气中 N_2 的成因与富集. *天然气工业*, 19(3): 23–27 [Zhu Y N. 1999. Origin and enrichment of nitrogen in natural gas. *Natural Gas Industry*, 19(3): 23–27 (in Chinese with English abstract)]

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 肖保华)