

文章编号:1000-0550(2018)03-0630-09

DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2018.083

绿河页岩干酪根分步瞬时热解演化特征及机理研究

侯孝欢^{1,2}, 吴应琴¹, 王作栋¹, 刘艳红¹

1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 分步瞬时热解法可以有效的用于研究干酪根(或其他相关样品)结构组分随温度变化而演变的详细特征。利用分步瞬时热解法从 300 °C 到 600 °C 共分七个温度点, 依次对绿河页岩干酪根样品进行热模拟分析。结果表明: 在 300 °C 时, 绿河页岩干酪根样品基本没有热解产物, 在 350 °C 时可检测到少量吸附烃但含量极少; 400 °C、450 °C 和 500 °C 是热解产物十分丰富的三个温度点, 主要产物是成对出现的正构烷烃和直链烯烃, 同时含有一定量的异构烷烃和姥鲛-1-烯; 随着热解温度升高, 异构烷烃和长链烃类的相对含量逐渐减少; 姥鲛-1-烯在 400 °C 和 450 °C 一直占据主要地位; 550 °C 出现了长碳链烷烃(C₂₇~C₃₂), 很有可能是绿河页岩干酪根样品中类似于绿藻等的组分经高温裂解产生的; 600 °C 之后热解产物基本消失, 说明在低温阶段干酪根裂解作用就基本完全。另外, 绿河页岩干酪根样品在不同温度点的瞬时热解均给出了相应的产物组分构成, 对比研究发现, 其产物种类及相对含量具有逐渐变化的特征, 由此将更有利于研究干酪根的热演化及其成烃机制。

关键词 绿河页岩; 干酪根; 分步瞬时热解; 生物标志化合物; 演化特征

第一作者简介 侯孝欢, 男, 1992 年出生, 硕士在读, 油气地球化学, E-mail: houxiaohuan001@163.com

通信作者 吴应琴, 女, 高级工程师, E-mail: wuyingqin001@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标志码** A

0 引言

一直以来, 对有机质的物质组成、结构类型和成烃机制等一系列的认识评价是油气地球化学发展前进中研究的重中之重。在前人研究过程中元素分析和生油岩评价(Rock-Eval)技术常常被认为是简洁快速评价烃源岩宏观特性(有机质丰度、类型及总生烃能力等信息)的有效方法, 如 Rock-Eval 技术能反映烃源岩中游离烃(S₁)和热解烃(S₂)的总量, 但却无法认识其中的任何单体烃的组成特征信息, 更无法提供不同演化阶段的详细生烃产物的变化特征^[1-4], 而这些对于定性评价烃源岩及其成烃机理更显得至关重要。随着热解技术和色谱质谱技术的全面发展, 热解色谱质谱联用仪为有机质进行在线分析研究提供了十分契合的方案。

热解气相色谱质谱联用仪(Py-GC-MS)作为研究有机质生烃特征的重要技术方法和手段之一, 可以揭示这一转化过程中各种组分产出特征及变化规律并帮助探讨产物之间的相互关系。有机质是多种有机

组分通过桥键和不同基团联结而成的复杂三维大分子, 由于连接键的强弱不同, 其受热分解或加氢分解时可依次产生相对小的烃类化合物。因此, 高温瞬时热解实验可以提供与有机质大分子支链结构相关的大量信息。一方面, 由于有机质热解瞬时完成, 尽量避免了二次反应的发生, 其裂解产物基本代表了各种键合于干酪根大分子上的侧链经高温自键能较弱的部位断裂的小分子组分^[5-6]。低温瞬时热解产物则主要是以游离态或其他赋存状态(弱的化学键、氢键等作用力)吸附于干酪根表面或空隙的吸附烃。另一方面, 分步热解可以模拟样品的演化过程, 有助于了解其各个生烃阶段的热解产物特征, 并对不同演化阶段的产物变化进行对比, 可以提供干酪根、烃源岩等有机质从未熟、低熟到高熟的演变过程, 探讨干酪根随热解温度升高的变化规律, 认识其生烃机制^[7]。本文以莱尼段绿河页岩干酪根为研究对象, 运用 Py-GC-MS 热解色谱质谱联用仪, 采用瞬时分步热解法对干酪根样品进行分析研究。本次研究所用的莱尼段绿河页岩沉积物显示出了界限分明的洪泛和干燥

收稿日期: 2017-08-20; **收修改稿日期:** 2017-11-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41772147, 41272147, 41572350); 中国科学院战略性先导科技专项(XDB03020405, XDB10030404); 甘肃省油气资源研究重点实验室开放课题基金(SZDKFJJ20170606, Y621JJ1WYQ, Y530JJ1WZD)[**Foundation:** National Natural Science Foundation of China, No. 41772147, 41272147, 41572350; Chinese Academic of Sciences Key Project, No. XDB03020405, XDB10030404; the Key Laboratory for Oil and Gas Resources of Gansu Province Open-end Foundation, No. SZDKFJJ20170606, Y621JJ1WYQ, Y530JJ1WZD]

的准层序,不是单一的有机相,而是沉积于不同条件下的层段和沉积相的一个集合体,准层序具有不同的生物标志化合物特征^[8]。这些层段的烃源岩干酪根类型相似,大多由藻类体构成,因此极具有研究价值。

1 热模拟实验条件和样品

1.1 实验条件与方法

1.1.1 热解实验方法

本次热模拟实验是应用热解气相色谱质谱仪(Py-GC-MS)对干酪根样品进行开放体系下的分阶段在线分析。实验仪器为Frontier(日本)多功能热裂解器EGA/PY-3030D(热解装置温度范围为40℃~1 050℃)连接Agilent(美国)7890-7000B型气相色谱三重四级杆联用仪,组装成完整的热模拟分析系统。色谱柱为Ultra Alloy Plus-5毛细管柱(Frontier-LAB,30 m×0.25 mm×0.25 μm,日本)。热解装置预升温至100℃时将载着干酪根样品(1.80 mg)的热解杯推进热解器,以200℃/min的速率程序升至300℃恒温6 min,热解产物进入色谱柱被冷冻富集,热解结束后,冷阱快速加热,产物被采集进行色谱质谱分析。待色谱质谱分析结束后,对残余的热解样品以同样的升温速率继续升温至350℃恒温6 min,生成一系列新的热解产物,每次热解的温度区间都是50℃,依次升温至600℃。在每个温度的热解实验之前都进行一次空白样实验确保前后不被干扰。

色谱条件:初始温度40℃,恒温1 min,以3℃/min升至290℃,恒温40 min。氦气作为载气,离子源(EI)电离能为70 eV,离子源温度为230℃,采用全扫描模式(m/z 10-650),分流比为10:1,谱库为NIST 11。

1.1.2 Rock-Eval

Rock-Eval分析采用法国VINCI公司生产的Rock-Eval 6;总有机碳(TOC)分析采用美国LECO公司生产的CS-344型碳硫分析仪。

1.1.3 红外光谱

红外光谱分析采用美国Nicolet公司生产的NEXUS670型傅里叶变换红外光谱仪,波数范围为11 000~50 cm⁻¹,分辨率是0.06 cm⁻¹,波数精度≤

±0.01 cm⁻¹。

1.2 样品特征

实验样品为采自美国绿河盆地古近系莱尼段的绿河页岩经处理所得的干酪根。绿河页岩干酪根样品的基本地球化学特征及显微组分特征见表1。绿河页岩干酪根的制备如下:将绿河页岩样品粉碎进行索氏抽提72 h之后加入浓盐酸于60℃充分反应6 h除去碳酸盐岩,用蒸馏水洗至弱酸性除去清液;再加入40%的氢氟酸于60℃搅拌反应6 h除去硅酸盐矿物,用蒸馏水洗至弱酸性除去清液。上述步骤分别重复处理两次后,加入氯化锌重液超声离心除去黄铁矿及其他矿物浮选出干酪根。最后在室温下风干,充分研磨至200目以便在热模拟实验中能够充分热解。

2 实验结果与讨论

2.1 干酪根显微组分、结构及各温度点热解产物组成特征

2.1.1 显微组分特征

绿河页岩有机质来源主要有以下两部分:1)水体内丰富的细菌及水生生物;2)湖盆四周补给的水源或风等介质带来的部分陆生植物^[9]。但绿河页岩干酪根中主要组分是腐泥组,含量为93%(表1),表明其有机质的主要来源为细菌和藻类等低等水生生物。总体上绿河页岩干酪根属于典型的低成熟样品,其母质类型为I型,具有良好的生烃潜力,可以很好的用于热模拟实验,研究其生烃产物的详细特征。

2.1.2 红外光谱结构特征

对绿河页岩干酪根样品进行了红外光谱分析,其谱图如图1所示,其中4 000~1 300 cm⁻¹为官能团区,在3 600~3 200 cm⁻¹范围出现强的羟基(OH)峰,脂肪族CH_x的伸缩、变形振动吸收峰主要出现在2 925 cm⁻¹、2 852 cm⁻¹、1 460 cm⁻¹、1 376 cm⁻¹;1 725~1 600 cm⁻¹出现强的羰基(C=O)峰。在指纹区(1 300~600 cm⁻¹),1 300~1 000 cm⁻¹主要反映酚,醚的C-O伸缩振动;631 cm⁻¹出现C-H的强峰。因此绿河页岩干酪根样品主要是含有甲基、亚甲基等脂肪族结构,含氧官能团如羰基、羟基等系列化合物或基团的混合物。

表1 样品基本地球化学参数及显微组分特征

Table 1 Bulk organic geochemical and petrographic information for kerogen of Green River shale

TOC /%	S ₂ /(mg/g)	T _{max} /℃	HI	OI	腐泥组/%		壳质组/%		镜质组/%	惰质组/%
					腐泥无定形体	藻类体	孢粉体	壳质碎屑体	结构镜质体	丝质体
23.65	215.83	438	913	12	91	2	1	2	4	0

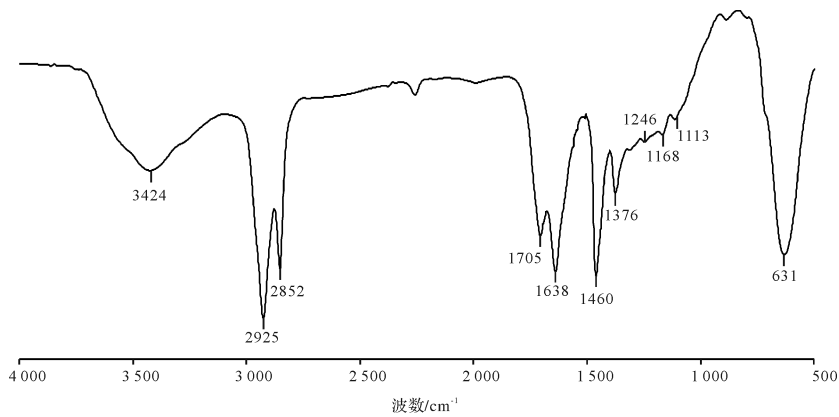


图1 绿河页岩干酪根的红外谱图

Fig.1 FTIR spectra of Green River shale kerogen

2.1.3 各温度点热解产物组成特征

在每个温度段生成的热解产物具有很大的丰度差异。通过样品热解产物的色谱图峰面积得到的丰度值曲线如图2所示。低温瞬时热解产物主要是烃源岩中解析的吸附烃,所以本研究中干酪根样品在300℃时热解基本检测不到产物。之后温度升高连接在干酪根结构上的大分子裂解成小分子导致热解产物逐渐增多,到450℃时达到高峰,在400℃、450℃、500℃三个温度点上有着丰富的烷烃、烯烃成对出现(图2, 3)。在550℃时出现了一系列的长链烷烃及烯烃,且C₂₉以后烷烃烯烃开始共流。600℃时热解结束,和300℃时类似,基本无热解产物。

(1) 300℃和350℃

对于烃源岩样品而言,在300℃~350℃之前的热解产物对应于Rock-Eval中S₁,即代表源岩样品在早期演化阶段生成的游离烃。本次实验采用的干酪根样品在300℃时没有热解产物出现。温度达到

350℃时,有机质开始裂解生成一系列的热解产物。少量的直链烯烃-1开始出现,并在高碳数时(C₂₅~C₂₈)与正构烷烃共流(图3c)。在该温度点的热解产物与绿河页岩样品直接进行柱色层分离得到的饱和烃色谱图分布类似但是也有明显差异。这表明350℃的热解产物是残留的吸附烃与裂解烃混合的产物。在350℃热解条件下生成了丰富的类异戊二烯烷烃如姥鲛烯-1等。

(2) 400℃

与350℃相比,热解温度为400℃时总的生烃量迅速增加,烯烃相对于烷烃含量也开始增加,干酪根开始大量裂解。碳数分布范围为C₄~C₂₈(图3d)。类异戊二烯烷烃含量也迅速增加。姥鲛烯-1的特征与350℃基本一致,并且依然是热解产物中的最高峰。另外,一系列的碳链分布范围为C₇~C₂₃的脂肪2-酮开始出现,并有微弱的奇偶优势(图4b),而且经鉴定2-酮比相邻的正构烷烃少两个碳。

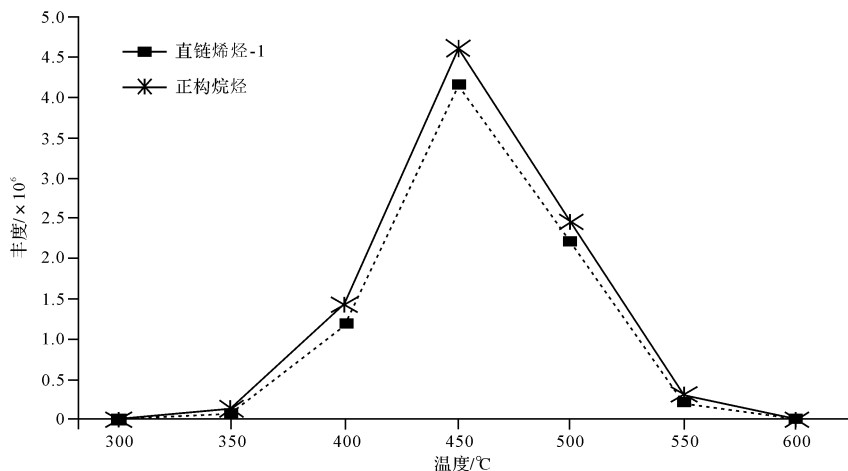


图2 不同热解温度点正构烷烃和直链烯烃-1的相对丰度

Fig.2 Relative amounts of *n*-alkanes and *n*-alkenes which were calculated from peak areas in the *m/z* 83+85 mass fragmentograms

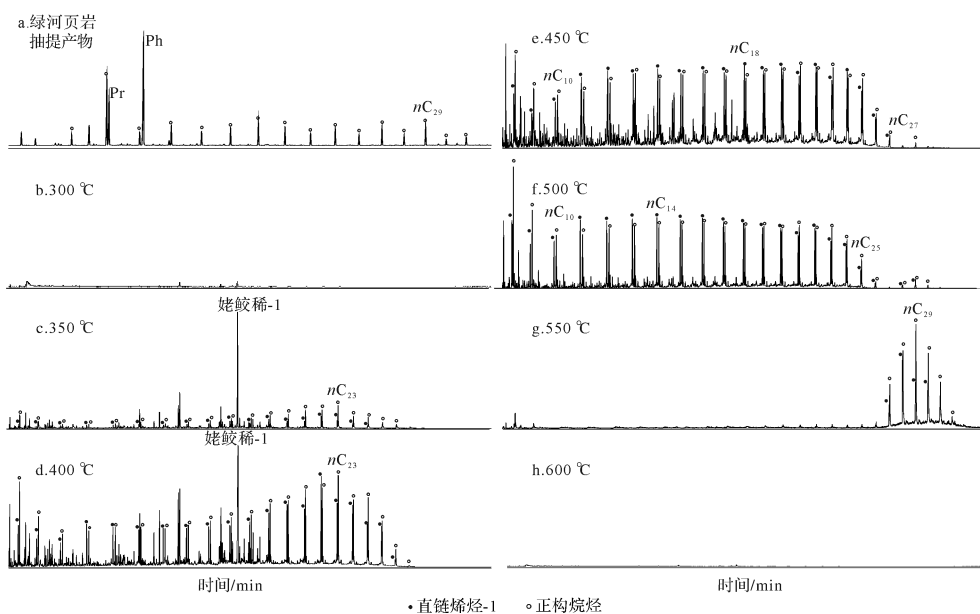


图3 不同温度点热解产物烷烃、烯烃分布图(m/z 83 + 85)

Fig.3 Mass fragmentograms for m/z 83 + 85 showing distributions of n -alkanes and n -alkenes doublets in pyrolyzates at different temperatures

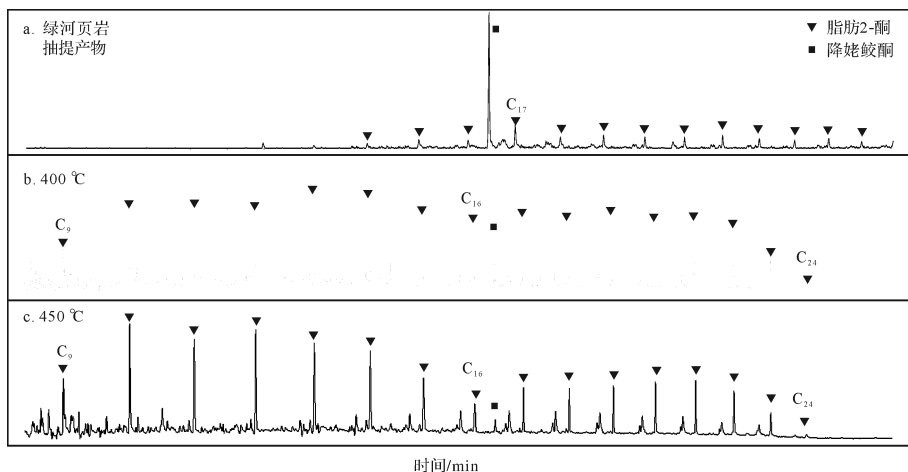


图4 绿河页岩干酪根抽提产物及400 °C、450 °C时热解产物中的脂肪酮(2-酮)分布质量色谱图
Fig.4 Mass fragmentograms for m/z 59 showing the distributions of n -alkan-2-ones in the extracts and pyrolyzates at 400 °C, 450 °C of kerogen of Green River shale

(3) 450 °C和500 °C

450 °C是产烃高峰期(图2,3),该阶段主要是 $C_8 \sim C_{25}$ 成对出现的正构烷烃和直链烯烃,也含有丰富的类异戊二烯烃,但是姥鲛烷、植烷含量很低。随着温度的升高,产物的奇偶优势逐渐消失,姥鲛烯-1的相对含量减少,脂肪酮亦被检测到(图4c),碳数分布范围与400 °C基本一致,但奇碳优势基本消失。500 °C热解产物的分布和450 °C时类似(图3e,f)。主要组分为正构烷烃、烯烃。类异戊二烯烷烃的含量极低。

(4) 550 °C和600 °C

在550 °C时热解产物骤减,仅包含少量烃类。特别的是在该温度点烃类主要为 $C_{27} \sim C_{32}$ 高碳数烃类,最高峰为 C_{29} (图3g)。而在600 °C时几乎没有热解产物产生(图3h),表明在低于600 °C条件下,有机质已经大量热解。

2.2 讨论

2.2.1 正构烷烃、直链烯烃-1

成对出现的正构烷烃和直链烯烃-1是典型低熟热解源岩的热解产物。400 °C、450 °C、500 °C三个温度

点中成对的烷烃、烯烃都是主要的热解产物,且这三个温度点中二者的分布趋势相似,这表明在该温度范围附近,烷烃与烯烃的形成机理相似,绿河页岩干酪根上含有丰富的烷基结构(图1)在高温、高强度能量下逐渐断裂。从300℃到600℃六个温度点生烃量先增加后降低,在450℃达到生烃高峰。明显地,温度升高至500℃时,碳链长度范围略有缩短,低碳数烃类比例大幅增加(图3),这主要是由于干酪根上连接的长链脂族结构的断裂脱落形成的^[10]。其中脂肪族经 α 或 β 脱羧生成正构烷烃,酯中一级醇经脱水形成直链烯烃^[11]。随着温度的升高,在热作用下长的烷基链逐渐断裂形成短链烃类。550℃时热解产物比较特别,仅检测到丰富的 $C_{27} \sim C_{31}$ 系列长链脂肪烃类化合物(图3g),这些长链脂肪烃类化合物可能是绿河页岩干酪根中类似绿藻的相关组分通过C-C、C-O共价键连接的组分经热解所形成的产物^[7,10,12]。

绿河页岩干酪根热解产物在低温条件下具有微弱的奇偶优势,随着温度升高到500℃基本消失。通常认为,OEP值介于1.2~1.4时,有机质处于低熟阶段;介于1.0~1.2时,有机质处于成熟阶段^[8],在本次研究中350℃时OEP值为1.34印证了绿河页岩干酪根处于低熟阶段,温度升高至400℃、450℃和500℃过程中OEP值依次降低分别为:1.31、1.29、1.11(表2),表明有机质成熟度随着热解温度的升高逐渐增加。550℃时,因该温度点热解产物为 $C_{27} \sim C_{32}$ 的长链烷烃,跟前面四个温度点的碳数峰不一致,故未计算其OEP值。

表2 不同条件下绿河页岩(干酪根)热解烃地球化学参数

Table 2 Basic parameters of kerogen of Green River shale produced at different conditions

T/℃	最高碳数	OEP	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	Pr/ Ph	Pr-1-ene/ nC_{17}
抽提饱和烃	C_{17}	1.45	0.70	8.25	0.44	—
300℃	—	—	—	—	—	—
350℃	C_{23}	1.34	0.68	0.91	0.73	9.84
400℃	C_{23}	1.31	0.49	0.69	0.69	4.54
450℃	C_8	1.29	0.28	0.31	0.93	0.66
500℃	C_8	1.11	—	—	—	0.07
550℃	C_{29}	—	—	—	—	—
600℃	—	—	—	—	—	—

注: $OEP = (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / 4(C_{24} + C_{26})$ 。

正构烷烃/直链烯烃-1 比值是研究该类物质特征的重要参数。图5是400℃、450℃、500℃三个不同温度点的烯烃/烷烃比率曲线,可以发现其比值变

化的总体趋势是一致的,从 $C_8 \sim C_{11}$ 先是降低,接着保持平稳的上升趋势,且均在 C_{21} 时开始出现比值突变点。尤其在高碳数($C_{21} \sim C_{28}$)间其比率出现明显的奇碳优势。蒋启贵等^[2]认为突变点很有可能与热解条件、烃源岩类型及所处的演化阶段有关。在 $C_{11} \sim C_{21}$ 之间,400℃、450℃、500℃各温度点的平均比率依次为:1.11、1.01、0.98,随着温度升高,比值逐渐降低。这说明瞬时热解温度升高的过程中,烯烃的产率相对于烷烃逐渐增加,即短暂的高温条件下可能更容易形成烯烃,而不同于长时间高温热解,有充足的能量和时间获取氢发生加成反应而形成烷烃。

2.2.2 类异戊二烯烃

类异戊二烯烃也是热解产物中的主要成分,除去低温条件下残留的吸附烃之外,随着温度的升高(400℃~550℃),类异戊二烯烃所占的比例逐渐减少,到500℃时基本消失(图3)。异构烷烃类的产出主要是由于类异戊二烯结构的酯基断裂^[11]。姥鲛烯-1是瞬时热解的特征产物,主要出现在350℃和400℃,并伴随着少量的姥鲛烯-2出现,两者通常认为是来源于叶绿素的植醇侧链,最初通过醚键连接到干酪根的大分子结构上,在高温情况下断裂形成,这与姥鲛烷等产物的来源一致^[8,13]。Larter *et al.*^[14]通过标准物质热解模型研究发现姥鲛烯-1的前驱物很可能是C-C及C-O键合的部分,其在地质过程中产生姥鲛烷,而在热解过程中可能生成姥鲛烯。表2显示了随着温度的变化姥鲛烯-1/ nC_{17} 比值(Pr-1/ nC_{17})明显降低,姥鲛烯-1以较易断裂的醚键与干酪根核连接,裂解所需活化能低,所以较弱的热作用下即可形成。

在350℃、400℃、450℃温度条件下检测出了姥鲛烷和植烷。在地质条件下,它们主要是光合生物中叶绿素a及细菌叶绿素a和b的植基侧链经过氧化作用或还原作用形成的^[8]。但是本研究过程中出现了丰富的姥鲛烯-1,表明上述过程并不是姥鲛烷和植烷在热解模拟过程中形成的主要途径,而很大程度上是由绿河页岩干酪根基质中非水解C-C或C-O键连接的类异戊二烯部分热解形成^[6,14]。一般而言,姥植比(Pr/Ph)是有机地化研究中常用来判别有机质古环境的氧化还原程度有意义的参数^[8]。Pr/Ph>1时,表明其沉积环境偏氧化性,古环境水体较浅;Pr/Ph<1时,主要为还原性的膏盐沉积环境。本研究中绿河页岩Pr/Ph值明显小于1,说明绿河页岩主要形成于还原性沉积环境中。此外,通常,随着热成熟度的增

加,姥植比会增大,而 Ph/nC_{18} 则减小^[15],可从表中发现 Pr/Ph 总体趋势是变大,但在 400 °C 时降低,而后再增加,经重复试验结果一致。这一方面说明姥植比受热成熟度的影响,所以使用该参数来辨识烃源岩氧化还原条件的专属性不高;另一方面,姥植比随成熟度增加而变大并不具有系统性^[8]。

2.2.3 脂肪酮

脂肪酮是许多油页岩、原油以及深海沉积物、湖泊沉积物等中常见的但含量极少的重要组分^[16-23]。在绿河页岩干酪根的热解产物中也检测到了部分酮类(脂肪 2-酮和降姥鲛酮等),这与红外光谱中显示的该样品中强的羰基峰相对应(图 1)。本研究中,400 °C 和 450 °C 两个温度点都含有丰富的降姥鲛酮,400 °C 时相对丰度更高。降姥鲛酮主要是连接在烃类上的长的侧链降解衍生物^[20]。相比之下绿河页岩经抽提分离并用于 GC-MS 分析也发现有降姥鲛酮,

且占据最主要地位,另外,抽提物中还含有少量的 2-酮(图 4a)。国内外许多研究人员发现正构脂肪酮多是与微生物的氧化作用或者脂肪酸的氧化和随后的脱羧反应有关^[17,20-23],在此次热解过程中 400 °C 后脂肪酮的出现,表明热作用也是其产生的一个主要因素。相比于 400 °C,450 °C 时长链脂肪酮丰度明显低于短链脂肪酮含量,这也说明其含量变化类似于正构烷烃,随着温度升高,长链烃类共价键断裂形成低碳数热解产物。前人在热解产物中也曾检测到丰富的 3-酮,9-酮,10-酮等多种不饱和的异构体^[9,23],而在本研究中则没有发现其他碳位数上的脂肪酮。

2.2.4 萜烷

绿河油页岩中含有丰富的五环三萜烷、三环萜烷及少量的四环萜烷,还有丰富的 γ -蜡烷(图 6a)。图 6b~f 经鉴定除部分萜类产物可明显辨认之外,其他都属于非常规的系列化合物。这些化合物应属于热

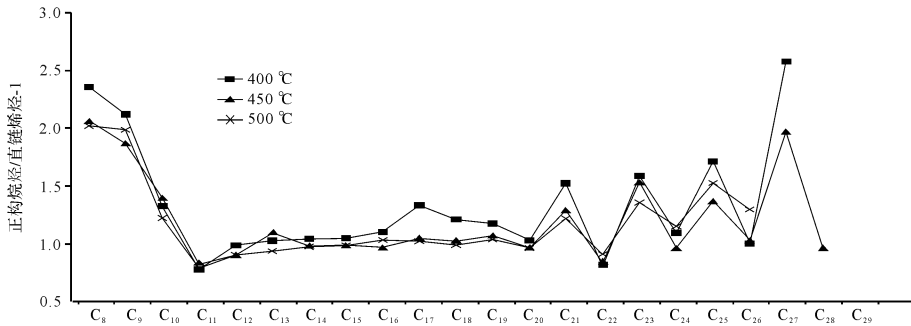


图 5 不同温度点同碳数正构烷烃与直链烯烃-1 的比值

Fig.5 Ratios of *n*-alkanes/*n*-alkenes at different temperatures

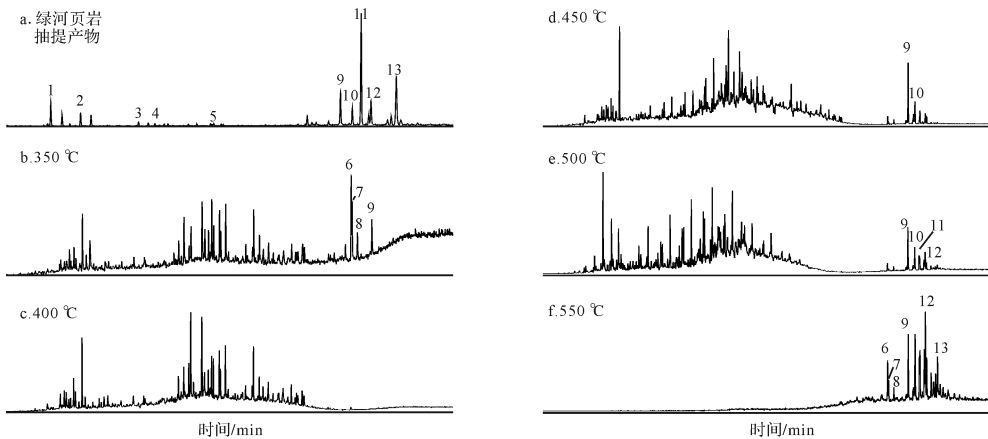


图 6 绿河页岩抽提产物和其干酪根热解产物中萜烷质量色谱图(m/z 191)

- 1. 三环萜烷(C_{20}); 2. 三环萜烷(C_{21}); 3. 三环萜烷(C_{23}); 4. 三环萜烷(C_{24}); 5. 四环萜烷(C_{24}); 6. 22, 29, 30-三降藿-17(21)-烯; 7. 17α (H)-22, 29, 30-三降藿烷(Tm); 8. 17β (H)-22, 29, 30-三降藿烷; 9. 17α (H), 21β (H)-30-降藿烷; 10. 17β (H), 21α (H)-30-降藿烷; 11. 17α (H), 21β (H)-藿烷; 12. 17β (H), 21α (H)-莫烷; 13. 伽马蜡烷

Fig.6 m/z 191 mass chromatograms of extracts and pyrolyzates of Green River shale kerogen

解过程中形成的中间产物。由图 6b~f 这一系列不同温度萘类产物可以发现,在 350 °C 时藿烷有产出,而 400 °C 时却没有,表明在 350 °C 干酪根中仍然残存有少量的吸附热解烃,但同时在该温度点条件下干酪根已经开始裂解。另外,由图 6b~e 明显看出,产出时间在藿烷之前的一系列化合物异常丰富,并且随着温度的升高低碳数烃类的丰度逐渐增加;藿烷系列在 550 °C 高温下依然很丰富,且在除 400 °C 之外的几个温度点中都检测到了藿烯。对比不同温度的热解产物变化,可以看到不同温度状态下产物的变化趋势,为详细认证地质体演化过程中生物标志化合物的中间产物及其形成机理的研究提供了重要依据。

此次干酪根分步热解模拟实验中甾烷的丰度极低,说明绿河页岩干酪根中甾骨架相比于萘类含量更少。在先前绿河页岩样品的热模拟实验研究中检测到了一定含量的甾烷系列,但其相对丰度与抽提物相比也是低数个量级,目前主要认为造成这种差别的原因是受热温度,时间不同,实验室采用的高温快速裂解法,而自然界则是低温慢速度的裂解^[6]。

2.2.5 绿河页岩 600 °C 一步热解

图 7 展示了利用 Py-GC-MS 由 100 °C 按 200 °C/min 的升温速率直接升到 600 °C 高温情况下,绿河页岩干酪根样品热解得到的正构烷烃、烯烃、脂肪酮及萘烷等产物的质量色谱分布图。由图 7a 可以明显看出直接升到 600 °C 热解产物中正构烷烃、烯烃的分布特征与分步热解法中 450 °C 和 500 °C 分布特征类似(图 2e,f),但类异戊二烯烃大量缺失;图 7c 萘烷分布与图 6f 相近。而瞬时分步热解过程中产生了较一

步热解更多的组分,它提供了一种快捷有效地研究干酪根或者是其他类似聚合物的方法。不同温度条件下正构烷烃、烯烃、脂肪酮、甾萘烷等产物的分布变化相比直接高温热解产物要直观清晰。因此分步热解对于研究烃类演化终端产物的前驱物具有一定的指导意义,并有很大机会发现并研究一些新的生物标志化合物。

3 结论

(1) 在 300 °C ~ 600 °C 设定的七个分步热解温度点中,干酪根的生烃量基本符合正态分布。在低温阶段,产烃量较少,450 °C 达到生烃高峰,之后再逐渐减少,直至 600 °C 生烃结束。在 350 °C 之前,热解产物主要是干酪根中残存的游离态吸附烃,350 °C 以后为热解烃,350 °C 到 500 °C 之间生烃机制基本一致,但在 550 °C 生烃机理(烃类来源)明显发生变化。

(2) 随着热解温度的升高,干酪根经热解产生的不同有机组分特征呈现出明显的规律性。热解产物中短链烃类的比例逐渐增加,类异戊二烯烃的含量逐渐降低,且姥植比这一传统的评价烃源岩沉积氧化还原环境的生标参数有一定的局限性。

(3) 绿河页岩干酪根热解过程中检测到了丰富的脂肪 2-酮,其来源可能是在热力作用下由烷烃等相近组分转变而形成;而且脂肪 2-酮仅出现在 450 °C 以下,说明高温条件下脂肪酮不易存在。

(4) 分步瞬时热解法与气相色谱质谱联用提供了一种有效研究烃源岩等样品演化过程及产物组分变化的方便快捷的方法。

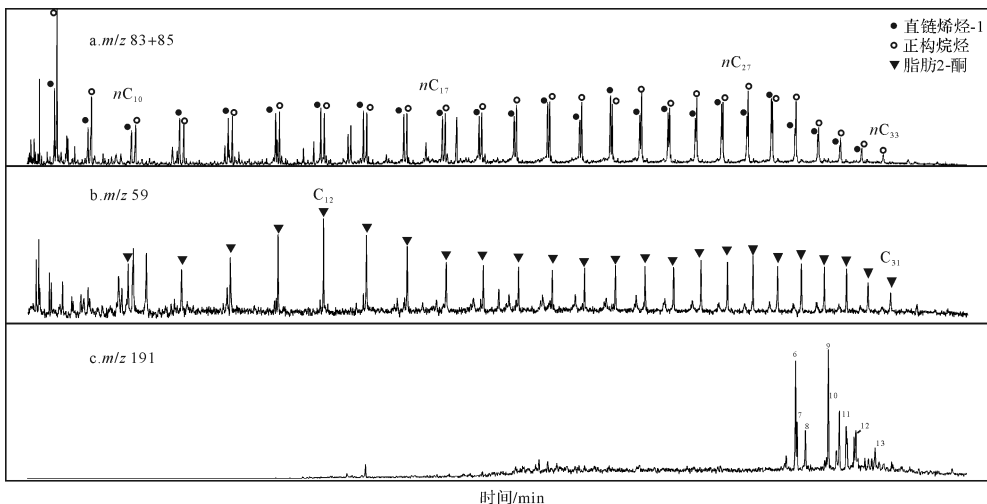


图 7 绿河页岩干酪根直接一步热解到 600 °C 时产物质量色谱图(化合物 6-13 见图 6)

Fig.7 The distributions of *n*-alkanes/alkenes, *n*-alkan-2-ones and terpanes produced by direct pyrolysis of Green River shale kerogen at 600 °C (compound 6-13 has been identified in Fig.6)

参考文献(References)

- [1] 郑伦举,马中良,何生. 海相烃源岩二次生烃潜力定量评价新方法[J]. 沉积学报, 2012, 30(3): 594-602. [Zheng Lunju, Ma Zhongliang, He Sheng. The new method for quantitative evaluation secondary hydrocarbon generation potential of marine source rocks [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(3): 594-602.]
- [2] 蒋启贵,马媛媛,李欣. 单冷阱热解色谱仪在烃源岩评价中的应用[J]. 石油实验地质, 2011, 33(5): 546-551, 558. [Jiang Qigui, Ma Yuanyuan, Li Xin. Application of single cold trap pyrolysis chromatography in source rock evaluation[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(5): 546-551, 558.]
- [3] 孙永革,杨中威,谢柳娟,等. 基于裂解色谱质谱技术的琼东南盆地渐新统源岩生烃潜力评价[J]. 石油学报, 2010, 31(4): 579-585. [Sun Yongge, Yang Zhongwei, Xie Liujuan, et al. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrography as a method to evaluate hydrocarbon generation potential of Oligocene source rocks from Qiongdongnan Basin, offshore South China Sea [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4): 579-585.]
- [4] 孙永革,盛国英,傅家谟. 我国主要含煤油气盆地煤系源岩 PY-GC 热解产物组成及意义[J]. 沉积学报, 1995, 13(2): 120-127. [Sun Yongge, Sheng Guoying, Fu Jiamo. Pyrolysis compositions of source beds from major Chinese coal-bearing petroliferous basins and their geochemical significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(2): 120-127.]
- [5] 刘大永,彭平安. 镜质组与其混合溶剂抽余物瞬时热解产物分布特征及其油气地质意义[J]. 科学通报, 2006, 51(14): 1696-1701. [Liu Dayong, Peng Ping'an. Pyrolysis products of raw vitrinites and their residues after CS₂-NMP solvent extraction and its significance for petroleum geology [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(14): 1696-1701.]
- [6] 傅家谟,秦匡宗. 干酪根地球化学[M]. 广州:广东科技出版社, 1995. [Fu Jiamo, Qin Kuangzong. Kerogen geochemistry [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 1995.]
- [7] Larter S R. Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterization and fossil fuel exploration/exploitation [M]//Voorhees K J. Analytical pyrolysis. Amsterdam; Elsevier, 1984: 212-275.
- [8] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments [M]. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.
- [9] Robinson W E. Origin and characteristics of Green River oil shale [J]. Developments in Petroleum Science, 1976, 5: 61-79.
- [10] Zhang Z R, Volkman J K, Xie X M, et al. Stepwise pyrolysis of the kerogen from the Huadian oil shale, NE China: Algaenan-derived hydrocarbons and mid-chain ketones [J]. Organic Geochemistry, 2016, 91: 89-99.
- [11] 尚慧云,李晋超,郭舜玲. 有机地球化学和荧光显微镜技术 [M]. 北京:石油工业出版社, 1990: 90. [Shang Huiyun, Li Jinchao, Guo Shunling. Organic geochemistry and fluorescence microscopy [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990: 90.]
- [12] Derenne S, Largeau C, Behar F. Low polarity pyrolysis products of Permian to recent *Botryococcus*-rich sediments: First evidence for the contribution of an isoprenoid algaenan to kerogen formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(17): 3703-3711.
- [13] Larter S R, Solli H, Douglas A G, et al. Occurrence and significance of prist-1-ene in kerogen pyrolysates [J]. Nature, 1979, 279(5712): 405-408.
- [14] Larter S R, Horsfield B. Determination of structural components of kerogens by the use of analytical pyrolysis methods [M]//Engel M H, Macko S A. Organic geochemistry. Boston, MA: Springer, 1993: 271-287.
- [15] ten Haven H L, de Leeuw J W, Rullkötter J, et al. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator [J]. Nature, 1987, 330(6149): 641-643.
- [16] George S C, Jardine D R. Ketones in a Proterozoic dolerite sill [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(8/9): 829-839.
- [17] 谢树成,梁斌,顾延生,等. 脂肪酮分子在第四纪古土壤中的分布及其古气候意义 [J]. 古生物学报, 2008, 47(3): 273-278. [Xie Shucheng, Liang Bin, Gu Yansheng, et al. Distributions of *n*-alkan-2-ones in quaternary paleosols indicative of paleoclimate changes [J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2008, 47(3): 273-278.]
- [18] 康晏,王万春,任军虎,等. 柴达木盆地第四系生物气气源岩中脂肪酮的检出及其成因探讨 [J]. 天然气地球科学, 2005, 16(6): 804-808. [Kang Yan, Wang Wanchun, Ren Junhu, et al. Identification of aliphatic ketones in biogenic gas source rock in quaternary of Qaidam Basin and approach to their sources [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(6): 804-808.]
- [19] Ortiz J E, Díaz-Bautista A, Aldasoro J J, et al. *N*-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain) [J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(6): 586-592.
- [20] Rzama A, Benharref A, Arreguy B, et al. Volatile compounds of green microalgae grown on reused waste water [J]. Phytochemistry, 1995, 38(6): 1375-1379.
- [21] Wu Y Q, Wang Y L, Lei T Z, et al. Possible origin of high molecular weight *n*-alkan-2-ones in jurassic bitumens from the Sichuan Basin in Southwest China [J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012, 48(3): 195-201.
- [22] Gatellier J P L A, de Leeuw J W, Sinnighe Damsté J S, et al. A comparative study of macromolecular substances of a Coorongite and cell walls of the extant alga *Botryococcus braunii* [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(9): 2053-2068.
- [23] Derenne S, Largeau C, Hetényi M, et al. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(9): 1879-1889.

Study on Characterization and Mechanism of Thermal Evolution of Green River Shale Kerogen by Flash Stepwise Pyrolysis

HOU XiaoHuan^{1,2}, WU YingQin¹, WANG ZuoDong¹, LIU YanHong¹

1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Flash stepwise pyrolysis provide more efficient information than the simple one step pyrolysis for the same samples. This technique could be used to study on the specific thermal evolution trends of kerogen (or other samples) and its changes of structural characteristics effectively with temperature increased. In this study, thermal simulation analysis of was carried out by flash stepwise pyrolysis on the kerogen samples of the Green River shale at seven heating temperatures separately. There was almost no pyrolysed products at 300 °C while a little absorbed hydrocarbons appeared at 350 °C. Three pyrolysis temperatures were enriched in pyrolysates at 400 °C, 450 °C and 500 °C, respectively, and the pyrolysis products reached a peak at 450 °C. The products were mainly in pairs of *n*-alkanes and *n*-alkenes, accompanied by the gradual reduction of isoprenoids and long carbon hydrocarbons, prist-1-ene was the dominated single component at both 400 °C and 450 °C.; There were only a very small quantity of hydrocarbons liberated at 550 °C. After 600 °C, pyrolysates almost disappeared, indicating the thermal cracking mainly occurred at lower temperatures. These results may demonstrate that the pyrolysates by flash stepwise pyrolysis at temperatures from 300 °C to 600 °C with an interval of 50 °C could provide enough information for the study of thermal evolution and hydrocarbon generation mechanism of kerogen.

Key words: Green River shale; kerogen; flash stepwise pyrolysis; biomarkers; evolution characteristics