引用格式：敖添，孟宪新，卢鸿，等.2026.爱沙尼亚油页岩富黏球形藻干酪根快速连续分步热解研究[J].沉积学报，44(3)：1164-1175.
AO Tian, MENG XianXin, LU Hong, et al. 2026. Sequential Stepwise Pyrolysis of Estonian Kerogen for *Gloeocapsomorpha Prisca* Research[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 44(3): 1164-1175.
DOI: 10.14027/j.issn.1000-0550.2024.132　　**CSTR: 32268.14/j.cjxb.62-1038.2024.132**

爱沙尼亚油页岩富黏球形藻干酪根快速连续分步热解研究

敖添[1,2]，孟宪新[1,2]，卢鸿[1]，张志荣[3]，彭平安[1]

1.中国科学院广州地球化学研究所深地过程与战略矿产资源全国重点实验室，广州　510640
2.中国科学院大学，北京　100049
3.中国石油化工股份有限公司无锡石油地质研究所，油气成藏机理重点实验室，江苏无锡　214126

摘　要　**【目的】**富黏球形藻（*Gloeocapsomorpha Prisca*，*G. prisca*）的奥陶系Kukersite型油页岩在全球古生界范围内是一套重要的烃源岩，但是中国仅在塔里木盆地获得零星的检出和报道，因此，快速鉴定*G. prisca*是否存在于烃源岩中是一项亟需开展的地球化学工作。**【方法】**为此，对爱沙尼亚油页岩样品的干酪根进行了快速连续分步热解实验，在360 ℃~610 ℃范围内以50 ℃为间隔开展分步热解。**【结果】**热裂解产物均以5-正烷基-1，3-苯二酚及其同系物为主，并以高含量的短链烷烃为特征，但在560 ℃出现部分异常的高碳数（$>nC_{29}$）正构烷烃；在中高温度点（460 ℃~560 ℃）持续出现烷基苯、烷基噻吩和烷基酮系列化合物。热解产物均表现为低碳数和富烷基链的特征，并在460 ℃~510 ℃呈现一定的奇碳优势。热解产物中极其丰富、持续产出的5-正烷基-1，3-苯二酚及其同系物，不仅能够帮助快速确认烃源岩是否富*G. prisca*，同时不同温度点的热解产物组成特征、变化和对比也有助于干酪根结构研究。快速分步热解产物变化表明，在*G. prisca*中存在以5-正烷基-1，3-苯二酚为主聚合形成的生物大分子。聚合物大分子结构中的不同单元，包括苯酚环、噻吩环和正烷基链，通过C-C键和C-O键在分子间连接。**【结论】**快速连续分步热解技术在不同温度点获得的不同系列化合物分布及其变化，有助于揭示藻类演化的细节并确定干酪根的不同有机质来源。

关键词　油页岩；分步热解；黏球形藻；Kukersite型烃源岩；干酪根结构

第一作者　敖添，男，1995年出生，博士研究生，有机地球化学，E-mail：aotian@gig.ac.cn
通信作者　卢鸿，男，研究员，E-mail：luhong@gig.ac.cn

中图分类号：P618.13　**文献标志码**：A　**文章编号**：1000-0550(2026)03-1164-12

0　引言

全球范围内，奥陶纪的海相沉积是一套十分重要的烃源岩，奥陶系原油具有独特的有机地球化学特征，如高丰度的短链（nC_{11}-nC_{19}）正构烷烃且具有一定的奇碳优势（Reed *et al.*，1986；Hoffmann *et al.*，1987；Fowler *et al.*，1992）。Reed *et al.*（1986）认为，原油中上述特征的形成与*G.prisca*作为主要生油母质有关。Fowler *et al.*（1992）将奥陶系烃源岩分为三类，一类是富含*G. prisca*的烃源岩，典型如爱沙尼亚油页岩，被称为Kukersite型烃源岩（Fowler and Douglas，1984）；二是稀释的Kukersite型烃源岩，*G. prisca*在有机质中做了明显贡献；三是非Kukersite型烃源岩，有机质中*G. prisca*没有明显的贡献。其中，无论是Kukersite型烃源岩还是稀释的Kukersite型烃源岩，均具有高有机质丰度的特征，为II/I型干酪根（Fowler *et al.*，2004）。大多数奥陶系烃源岩整体的有机质丰度并不高，但在夹有高有机质丰度的Kukersite型烃源岩薄层时，会具有十分突出的成烃贡献。

在塔里木盆地下古生界烃源岩研究中，存在寒武系和奥陶系之争。奥陶系是否为主力烃源岩，*G. prisca*的鉴定和确认可以作为重要的证据。早期在塔中12井和塔参1井奥陶系中发现存在典型的富含*G. prisca*的微细层（梁狄刚等，2000），在鄂尔多斯盆

收稿日期：2024-10-28；**修回日期**：2024-12-16；**录用日期**：2025-01-16；**网络出版日期**：2025-01-16
基金项目：中国科学院多圈层作用油气富集理论攻坚专项（THEMSIE04010104）；国家自然科学基金项目（41973069，42373028）

地下奥陶系条纹状碳酸盐岩样品中也发现了广泛分布的强荧光黏球形藻(刘德汉等,2000)。但是,由于镜下形态、形貌较差,上述两个盆地的样品难以分辨出明确的*G. prisca*。考虑到北美Guttenberg组Kukersite型烃源岩与爱沙尼亚油页岩中*G. prisca*也具有形态上的差异(Derenne *et al.*, 1990; Metzger and Casadevall, 1992; Blokker *et al.*, 2001),通过常规的形貌观察难以快速有效地鉴定岩石样品中是否存在*G. prisca*,化学组成可能是一个更加直观的途径。

热解技术可以实现大分子样品的快速热裂解,分析系统包括可控制快速升温速率的微型热解装置和具有不同检测范围的分析设备,被广泛用于聚合物表征(Li *et al.*, 2022)。传统的热解技术最初使用裂解—色谱(Py-GC)来确定原始样品的成分或结构信息(Johnson *et al.*, 2020),后联用质谱而成为热解—气相色谱—质谱(Py-GC-MS),已被广泛用于表征烃源岩中的不溶有机质,特别是对干酪根的研究(Huang *et al.*, 2014; Umamaheswaran *et al.*, 2021)。早期研究广泛使用离线热解,产物在分析前通过色谱分离成不同极性的各种馏分,一般采用固定的温度点(如居里温度点)进行热裂解(Huang *et al.*, 2014)。随着热解分析技术的发展,一个固定温度点的热解被分解为多个温度点的逐级热解,成为新时期的连续分步热解方法。样品在低温下热解后,暂时移出热解装置,然后在更高的温度下继续热解残留物,在温度不断升高的情况下重复该过程,使每个阶段产生一组新的热解产物,热解产物则通过载气直接进入GC-MS中进行检测(Zhang *et al.*, 2016)。低温段热解可以去除挥发性或游离有机质,而在高温段热解则能够裂解干酪根中键合程度更高的有机组分,从而避免了传统裂解技术的积累效应,非常适用于大分子聚合物的结构和成分研究。该技术不需要耗时的前处理过程,能够直接对干酪根和现代生物质样品的游离和大分子组成进行有效表征(Zhang *et al.*, 2016, 2017; Zhang and Volkman, 2017),得到了广泛的应用。

以*G.Prisca*为主要生源贡献的Kukersite型油页岩,其干酪根的热解产物分布特征一般表现为:高含量nC_9~nC_{19}正构烷烃且存在一定奇碳优势;低含量无环类异戊二烯化合物;相对较高含量的烷基环己烷化合物;特征性的烷基苯、烷基噻吩系列化合物;以及烷基酮和苯二酚等含氧化合物(Derenne *et al.*, 1990; Douglas *et al.*, 1991; Blokker *et al.*, 2001;孙永革等,2014; Umamaheswaran *et al.*, 2021)。其中,最为特殊的是5-正烷基-1,3-苯二酚系列化合物,被认为是*G. Prisca*的特征性生物标志化合物(Derenne *et al.*, 1990)。因此,通过快速连续分步热解技术对爱沙尼亚油页岩干酪根进行热解产物表征,尝试通过其裂解产物研究将其发展为一种快速寻找富含*G. prisca*样品的地球化学技术。最后,基于快速连续分步热解产物特征,对其干酪根结构方面的相关信息进行了部分探索研究。

1 样品与实验

1.1 实验样品

样品采自爱沙尼亚北部波罗海页岩盆地的露头岩层,为典型的Kukersite型生油岩。将100目粉末状页岩(约100 g)用甲醇/二氯甲烷(1∶9, v/v)抽提72 h去除可溶有机质,然后进行干酪根制备。流程如下:称取适量抽提后样品置于50 mL聚四氟乙烯离心管中,分批多次加入盐酸与蒸馏水1∶1(体积比)、盐酸与氢氟酸1∶1(体积比)配制的溶液,每次加入溶液后放入水浴锅中加热(75 ℃),加热反应4 h以上,加热完毕后用去离子水水洗离心至中性。如此重复3~4次,放入烘箱烘干后进行后续各项干酪根实验。通过Rock-Eval岩石热解实验获得干酪根的基础地球化学参数(表1)。

1.2 元素与红外光谱分析

用EA Flash1112元素分析仪测定干酪根中的元素组成与含量。利用Vertex70V光谱仪获得干酪根的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱。光谱收集范围为400~4 500 cm^{-1},4次累积扫描,分辨率为10 cm^{-1}。每次光谱均在32 s内获得。制备用于分析的压片时,将重量为0.75 mg的干燥固体样品与光谱级KBr(75 mg)混合,压成透明片。KBr作为空白背景来补偿水分和CO_2的干扰。

表1 爱沙尼亚油页岩干酪根地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of kerogen from Estonian oil shale

样品	S_1/(mg/g)	S_2/(mg/g)	T_{max}/℃	HI/(mg/g TOC)	OI/(mg/g TOC)	TOC/%
干酪根	1.92	498.92	425	895	16	55.76

1.3 快速连续分步热解实验

该分析系统由热解仪(PY-3030D热解炉)和Agilent 7890B-5977A GC-MS组成,热解器直接连接到气相色谱进样器。热解装置由采样器、可预热至热解温度的石英衬管和可以设定任意温度的检测针与石英管接口组成。

将约1 mg的干酪根样品装入悬浮在石英热解管顶部的不锈钢样品杯中,手动将样品杯推入热解管中,在2 000 ℃/s的升温速率下将样品加热至360 ℃,确保样品快速达到热解温度(Zhang *et al.*,2016)。热解气通过载气(He)直接进入GC进样口,热解20 s后,将样品杯从石英衬管中移出,等待下一温度点的热解。该抽离步骤避免了干酪根样品在热解管中的进一步热裂解。然后将残渣在410 ℃下进行热解,生成一组新的热解产物,以50 ℃为间隔重复该过程,最终热解温度为610 ℃。610 ℃是通常Py-GC或Py-GCMS的居里点热解温度(Grice *et al.*,1998),因此能够达到完全热解。石英管和GC进样口的连接部分保持在310 ℃,确保连接通畅。每次热解前后,将热解管温度提高至700 ℃,进行空白试验。

GC进样口保持在300 ℃,采用20∶1的分流比。气相色谱柱炉温最初在40 ℃保持2 min,然后以3 ℃/min升温至320 ℃,保持20 min。空白分析则在50 ℃~320 ℃以20 ℃/min的速率快速完成,以确保系统内没有残留。采用J&W DB-5MS色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),质谱仪在70 eV电离能下全扫描模式(*m/z* 50~650)工作。

1.4 单次高温度点热解实验

在完成爱沙尼亚富黏球形藻干酪根的快速连续分步热解实验后,为了展现干酪根热解产物的全貌,进一步对干酪根开展了单次居里温度点的热解实验。将0.66 mg的干酪根样品参照快速分步热解的步骤在560 ℃条件下热解2 min。之后,将样品杯在610 ℃条件下再次进行热解,通过有无热解产物确定560 ℃条件下是否充分完成热解。

2 结果

2.1 干酪根快速分步热解产物分布特征

在360 ℃和410 ℃的低温段热解产物中仅出现微量的链烷烃和苯二酚类化合物(图1a),这些化合

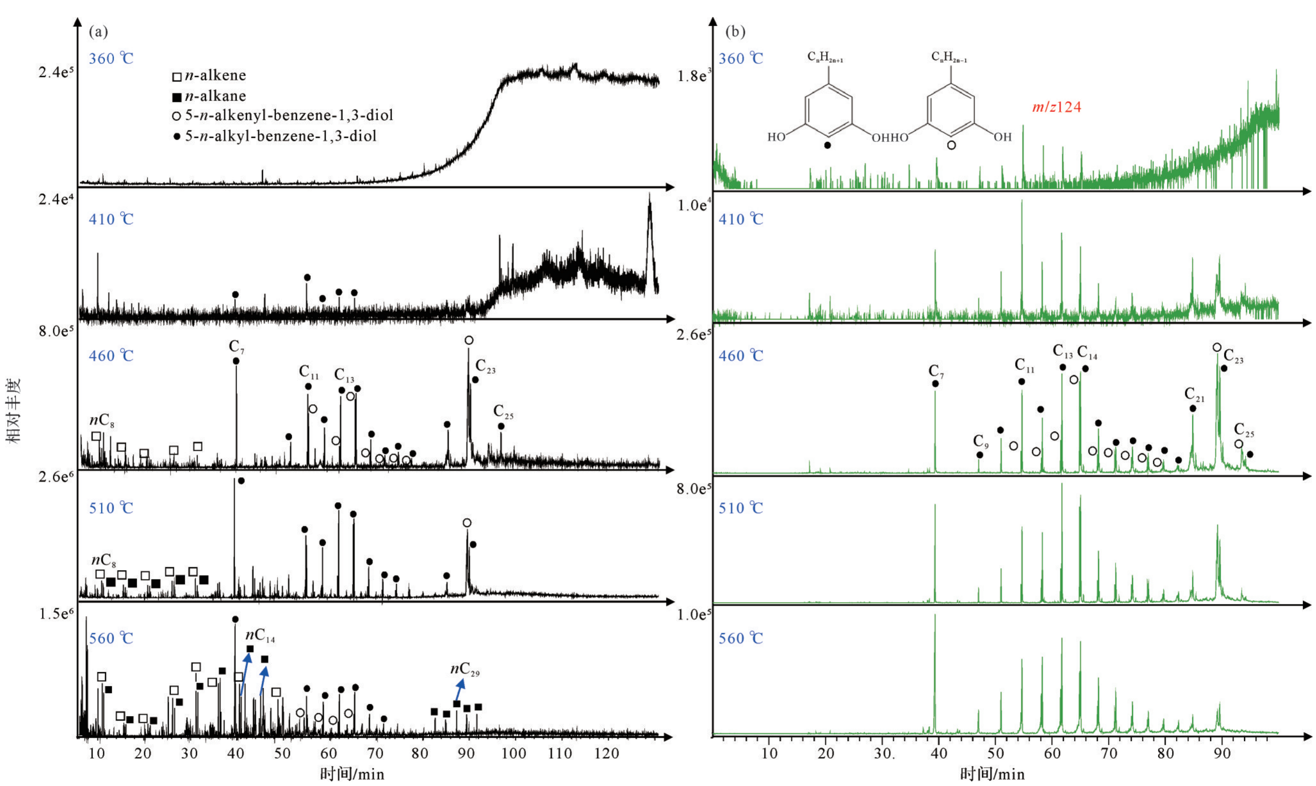

图1 (a)爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物总离子流图;(b)爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物中*m/z* 124质量色谱图

Fig.1 (a) Total ion current of GC-MS for the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale; (b) *m/z* 124 mass chromatograms in the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale

物属于非常弱的键裂解释放,与吸附组分有关(Zhang *et al.*, 2016)。随着热解温度的升高,在460 ℃~560 ℃开始出现大量热解产物,以苯二酚、链烷烃、烷基苯、烷基噻吩和烷基酮等化合物为主。根据其热解产物分布特征及变化分为三个温度段进行详述。

2.1.1　360 ℃~410 ℃热解产物组成特征

在低温段(360 ℃)只出现极少量的化合物(图1a,360 ℃),热解产物主要为微量的C_{12}-C_{33}正构烷烃,表明干酪根提取成功。这些低温段正构烷烃主要分布在中等碳数范围,略显较弱的奇碳优势,高于nC_{15}的正构烷烃丰度逐渐增大(图2a,360 ℃)。低温度点微量的链烷烃应该来自吸附烃的热解,而非干酪根共价键的热裂解。

在410 ℃的热解产物中开始出现更丰富的低碳数正构烷烃和烯烃,以及少量的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物,虽然丰度较低但在TIC中清晰可见(图1a,410 ℃),表明此时干酪根结构遭到破坏,使得热解产物由吸附烃的热脱附开始向干酪根的热裂解转变。5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物的鉴定依据见文献(Blokker *et al.*, 2001; da Silva *et al.*, 2016)。5-正烷基-1,3-苯二酚类热解产物表现为低碳数特征,碳数范围主要分布在C_7-C_{25},此时具有一定的奇碳优势,缺失C_8,以C_{11}为主峰(图1b,410 ℃)。苯二酚类化合物相对丰度随着碳数变化呈现先增大后减小的特征,碳数范围主要分布在C_{11}-C_{14},这种分布特征可能与干酪根在热裂解过程中独特的断裂方式有关(图2a,410 ℃)。

2.1.2　460 ℃热解产物组成特征

460 ℃出现更丰富的热解产物,以5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物为主(图1a),该类含氧化合物相对丰度较高,属*G. prisca*典型的生源标志化合物(Fowler and Douglas, 1984; Derenne *et al.*, 1990; Blokk er *et al.*, 2001; Umamaheswaran *et al.*, 2021)。这类化合物的特征性离子包括*m/z* 124,138和152,取决于芳环上的甲基取代数。5-正烷基-1,3-苯二酚(*m/z* 124)作为干酪根中最丰富的热解产物,其烷基链包含一个不饱和的同系物。碳数范围分布与410 ℃一致,该温度点的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物依旧为明显的低碳数和较弱的奇碳优势特征,主要分布在C_7-C_{14},缺失C_8、C_{22}和C_{24}偶碳数化合物(图1b,460 ℃);同时,高碳数的该类化合物相对丰度具有较大幅度的增加,相较于410 ℃出现更高含量的C_{23}和C_{25}的同系物。

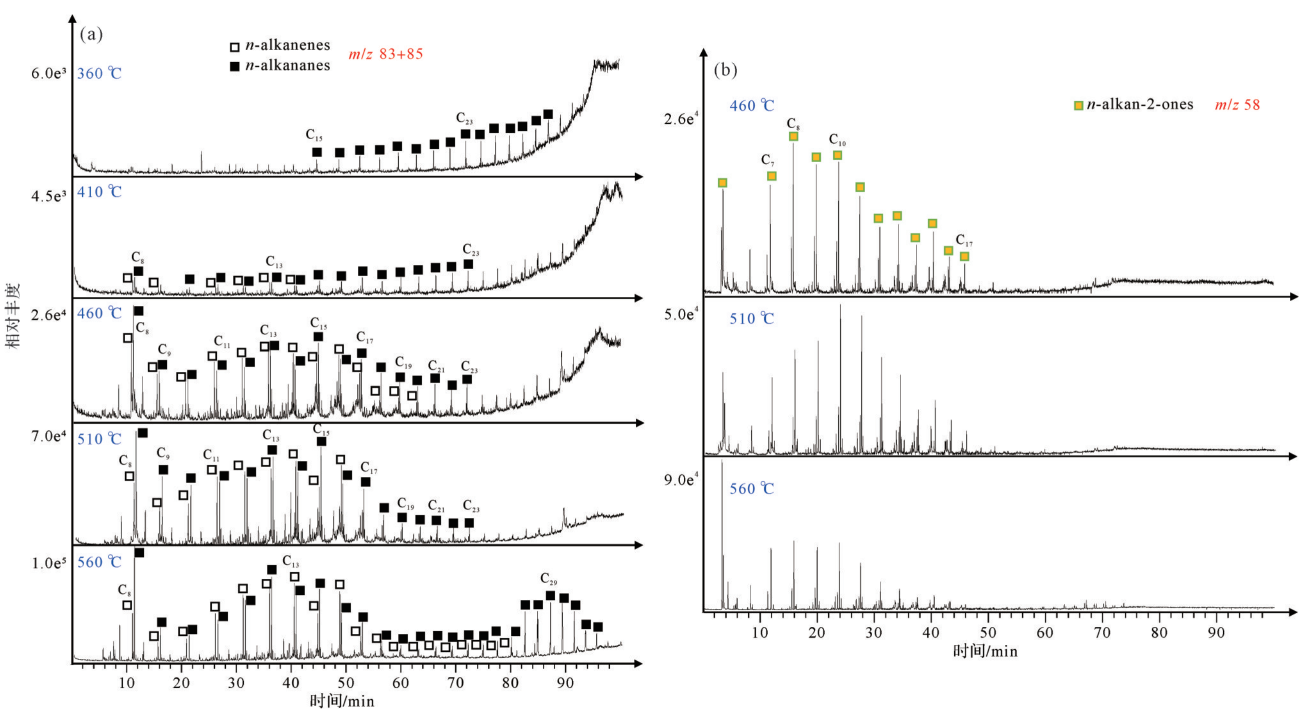

图2　(a)爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物中*m/z* 83+85质量色谱图;
(b)爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物中*m/z* 58质量色谱图

Fig.2　(a) The *m/z* 83+85 mass chromatograms in the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale;
(b) *m/z* 58 mass chromatograms in the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale

460 ℃开始出现较高丰度正构烷烃类化合物，同时展现出明显的Kukersite型烃源岩干酪根热裂解产物特征，在 *m/z* 83+85质量色谱图中链烷烃以短链、低碳数（小于 nC_{19}）为特征，同时在 nC_{11}-nC_{17} 具有一定的奇碳优势（图2a，460 ℃）。正构烷烃主要由连接在5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物的烷基侧链断裂形成，因此这两类化合物具有相似的低碳数和较弱奇碳优势特征。

除了5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物，还有烷基苯（*m/z* 92+106）类化合物的出现。如图3a所示，在460 ℃开始出现低碳数的烷基苯和甲基烷基苯及其同系物。烷基苯以 C_1-苯为主峰，甲基烷基苯以 C_2-苯为主峰，烷基链最高碳数可达 C_{13}（图3a，510 ℃）。值得注意的是，甲基烷基苯具有很高丰度的 C_6-苯。

含氧类化合物中，除5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物外，还存在正烷基-2酮类化合物。如图2b所示，在460 ℃开始出现一系列的低碳数正烷基-2酮类化合物。与正构烷烃和5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物的奇碳优势不同，正烷基-2酮类化合物具有一定的偶碳优势。

热解产物中还有杂环硫化合物的检出（图3b，460 ℃），为2-烷基噻吩及其同系物，烷基噻吩异构体的分布为1~5个碳原子的烷基链取代（即 C_5 到 C_9 化合物），是构成 *G. prisca* 微化石的另一类重要成分。烷基噻吩类化合物（特征离子碎片为 *m/z* 97）依旧呈现出低碳数特征，在TIC中表现出与正构烯烃共流出的分布面貌（图3b）。

2.1.3 510 ℃~610 ℃热解产物组成特征

510 ℃的热裂解产物依旧以典型的 *G. prisca* 生源标志化合物5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物为主，同时伴随着正构烷烃、烷基苯、烷基酮和烷基噻吩类化合物的产出，所有热解产物均与460 ℃具有相似的分布特征。相较于460 ℃，510 ℃的热解产物中，5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物高碳数部分的相对丰度降低，而低碳数中偶碳数的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物相对丰度增大。正构烷烃的相对丰度进一步上升，依旧表现为低碳数，奇碳优势开始减弱，与5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物相似；低碳数（nC_8-nC_{13}）正构烷烃在TIC中清晰可辨，但高碳数（>nC_{19}）正构烷烃的相对丰度进一步降低（图1a，510 ℃）。烷基苯类化合物与460 ℃无较大差异，依旧为低碳数优势，甲基烷基苯 C_6-苯的相对丰度进一步增大。烷基酮类化合物中，C_{10} 的相对丰度增大，但偶碳优势消失（图2b，510 ℃）。烷基噻吩与正构烯烃共溢出，随着温度升高，正构烯烃相对丰度明显增大而烷基噻吩的相对丰度明显低于正构烯烃。

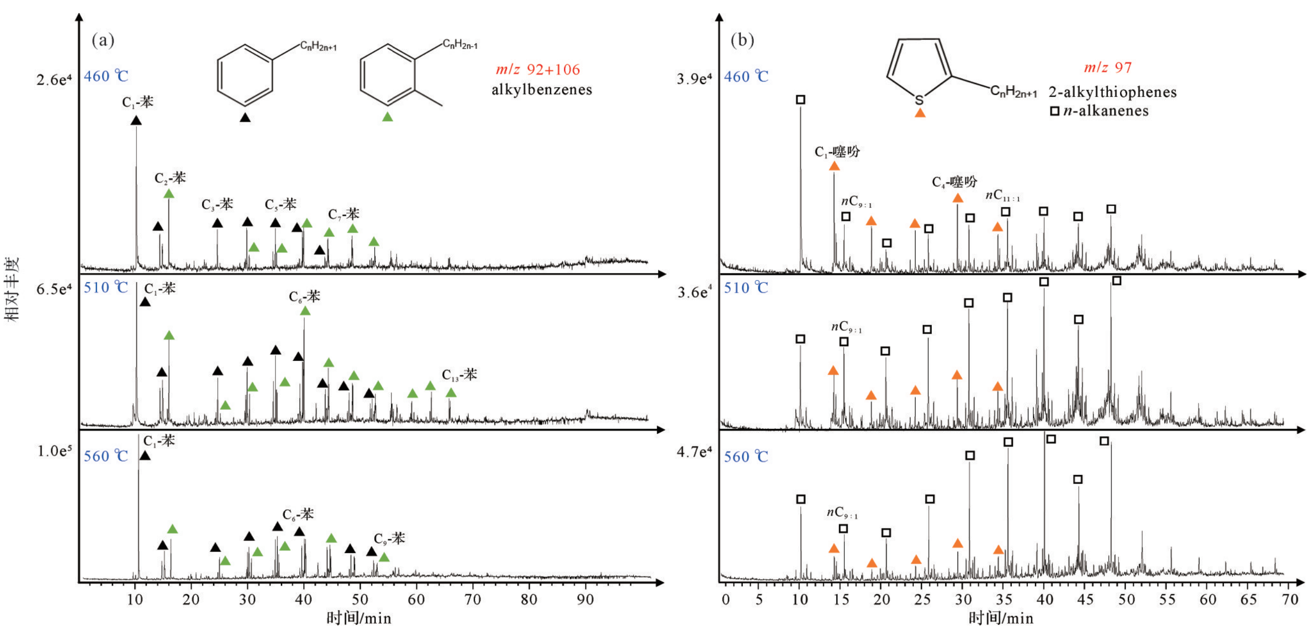

图3 （a）爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物中 *m/z* 92+106 质量色谱图；（b）爱沙尼亚油页岩干酪根分步热解产物中 *m/z* 97 质量色谱图

Fig.3 (a) *m/z* 92+106 mass chromatograms in the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale; (b) *m/z* 97 mass chromatograms in the stepwise pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale

在560 ℃热解产物中,*G. prisca* 生源标志化合物5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物依旧作为主导产物出现,相较于低温段,5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物的相对丰度降低(图1a,560 ℃),其他类型化合物的相对丰度增大,在TIC中有更加显著的体现(图1a,560 ℃)。中碳数(C_{21}-C_{25})的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物相对丰度降低甚至逐渐消失,而低碳数的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物已经不再具有奇碳优势。同样,正构烷烃也不再呈现出奇碳优势,在低温度段正构烷烃以低碳数为绝对优势,但是在560 ℃出现了一些高碳数正构烷烃(>nC_{21})。虽然高碳数正构烷烃的相对丰度依旧较低,但相对于低温度段却呈现出明显增大的特征(图1a,560 ℃)。烷基苯类化合物的分布特征无明显变化。烷基酮类化合物中相对较高碳数的化合物开始逐渐消失,相较于正构烯烃,烷基噻吩的相对丰度进一步降低。610 ℃已经无明显的热解产物出现,表明此时干酪根已基本热解殆尽。

2.2　干酪根单次高温热解产物全貌特征

干酪根单次高温热解为560 ℃条件下充分热解2 min,并且在610 ℃条件下再次热解。此时610 ℃已经几乎不含热解产物,表明560 ℃条件下单次热解是充分的。如图4a所示,单次热解出现的热解产物十分丰富,前部时间以正构烷烃和烯烃为主,后部时间以5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物为主导化合物。正构烷烃和烯烃依旧为低碳数,主要分布在C_8-C_{19},几乎不具有奇碳优势特征(图4c)。5-正烷基-1,3-苯二酚类热解产物同样表现为低碳数特征,碳数范围主要分布在C_7-C_{25},C_{25}苯二酚类化合物偏低(图4b)。5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物还具有微弱的奇碳优势,缺失C_8,以C_{13}为主峰(图4b)。苯二酚类化合物相对丰度随着碳数变化呈现先增大后减小的特征,基本特征与快速分步热解相似,但缺乏随着温度变化而出现的热解产物特征变化,如中温度点较为明显的奇碳优势。此外,同样存在相对丰度较高的烷基苯、烷基噻吩和正烷基酮类化合物。

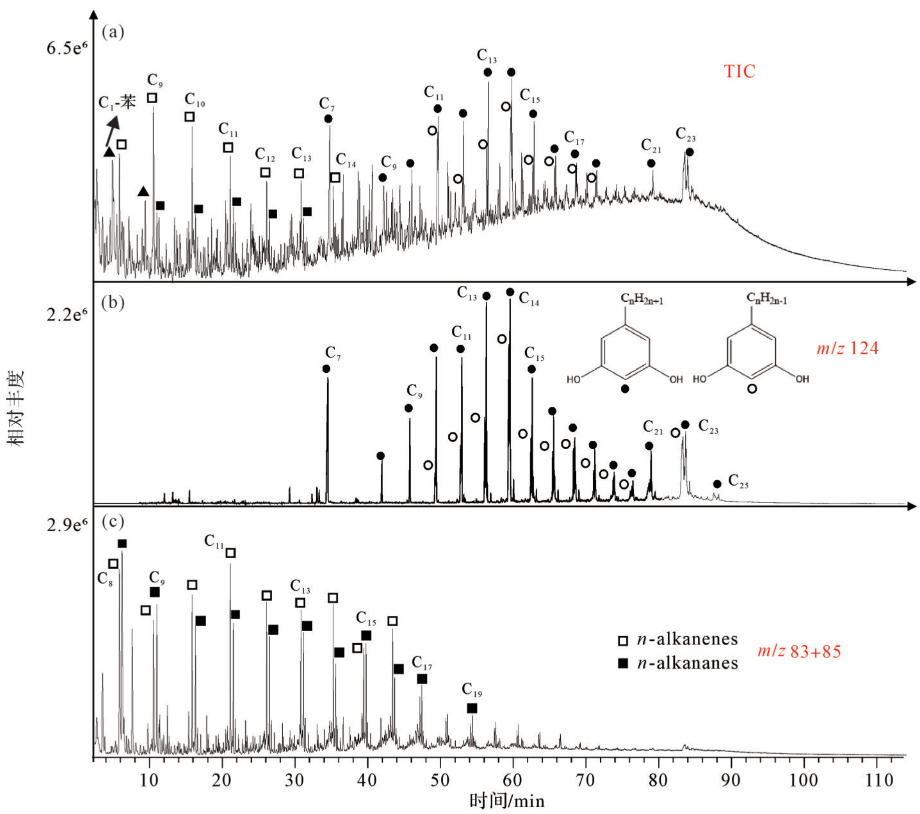

图4　(a)爱沙尼亚油页岩干酪根单次热解产物总离子流图;(b)爱沙尼亚油页岩干酪根单次热解产物中 *m/z* 124质量色谱图;(c)爱沙尼亚油页岩干酪根单次热解产物中 *m/z* 83+85质量色谱图

Fig.4　(a) Total ion current of GC-MS for the single pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale ; (b) *m/z* 124 mass chromatograms in the single pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale; (c) *m/z* 83+85 mass chromatograms in the single pyrolyzates of kerogen from Estonian oil shale

2.3 干酪根的元素与红外光谱特征

干酪根元素分析结果显示,C=65.58%,H=68.58%,O=10.06%,N=0.52%,S=4.5%。其中H/C比为1.31,O/C为0.11。O元素略显高含量,但与Derenne *et al.*(1990)分析的数值(12.8%)相近,与上述干酪根中检出的大量苯二酚类化合物相对应。S元素则与少量的噻吩类化合物相符,N元素的含量相对低。

根据干酪根的FT-IR光谱(图5),720 cm^{-1}处的振动表明存在烷基链(-$(CH_2)_n$-),且$n≥4$(Derenne *et al.*,1997;Bertheas *et al.*,1999)。1 022 cm^{-1}处的振动峰为烷基芳基醚,1 150 cm^{-1}应该为酚醛的特征振动峰(Blokker *et al.*,2001),1 430 cm^{-1}处为亚甲基-CH_2-和甲基-CH_3的不对称变形振动(Derenne *et al.*,1997;Bertheas *et al.*,1999)。此外,2 853 cm^{-1}和2 928 cm^{-1}处的两个较强和稍宽的吸收峰分别对应于-CH_2-和-CH_3的延伸,1 700 cm^{-1}处的振动峰则表明有羰基的存在(Delahais and Metzger,1997)。

3 讨论

3.1 热解产物之间的联系及其生源指示意义

干酪根裂解产物中存在丰富的含氧化合物,以5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物最为丰富,是典型的*G. prisca*生源标志物(Derenne *et al.*,1990;Blokker *et al.*,2001;Fowler *et al.*,2004;孙永革等,2014),具有相对稳定的化学结构,与其伴生的烷基苯、烷基酮、烷基噻吩和链烷烃类化合物近乎同时出现。上述热解产物的组成与分布特征,与*G. prisca*生源标志化合物的分布一致,表明这些化合物都是其重要的组成部分(Douglas *et al.*,1991;Fowler *et al.*,2004)。

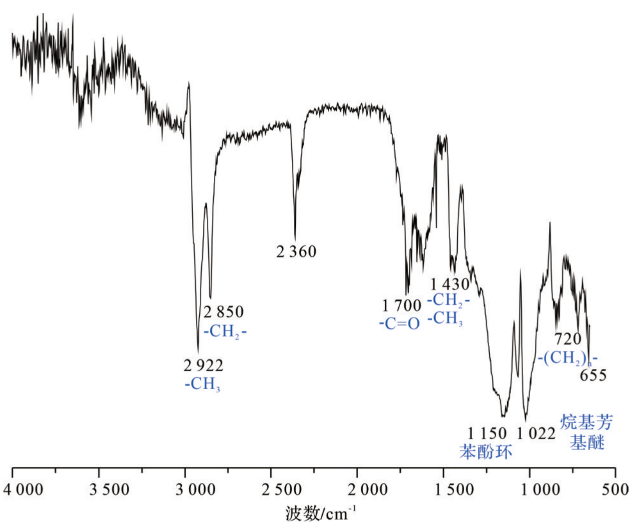

图5 爱沙尼亚油页岩干酪根红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of kerogen from Estonian oil shale

苯酚类衍生物作为热解产物出现在化石有机质中通常与III型干酪根和煤有关(Nip *et al.*,1992),此时苯酚类化合物通常来自高等植物,被认为是陆生来源的指标(Senftle *et al.*,1986)。5-正烷基-1,3-苯二酚作为*G. prisca*的生源标志物时,来自奥陶纪海相沉积,与这些起源于陆生植物的酚类化合物在结构上明显不同(Fowler *et al.*,2004)。5-正烷基-1,3-苯二酚在自然界也十分常见,特别是C_{21}和C_{23}同系物常在一些高等植物中发现,如苯二酚类化合物已被证明存在于越来越多的水果和种子等组织和生物体中(Blokker *et al.*,2001)。鉴于该化合物目前主要产自陆生植物,因此*G. prisca*被认为是一种已经绝灭的古生界藻类。

爱沙尼亚油页岩有机质沉积于奥陶纪时期,该时期地球上不可能有陆生高等植物的存在,沉积有机质以海洋浮游生物和底栖生物为主(Fowler *et al.*,2004)。现代宏观褐藻中存在聚酚类大分子结构,在热解过程中就可以生成酚类化合物(Fowler *et al.*,2004)。但是,现代宏观藻是一种相对贫氢的底栖藻类,与爱沙尼亚油页岩干酪根的富氢特征明显不符(表1),后者应该是以浮游藻类等富氢有机质输入为主。对此,有人认为古老浮游藻类有机质本身就具有苯系物和苯二酚类化合物;有人则以*G. prisca*存在浮游和底栖两个生活阶段来解释(纪明候等, 1997)。地质上发现*G. prisca*的席状或叠层状出现(Foster *et al.*,1989;Stasiuk,1991),印证了其存在浮游和底栖两种生活习性。前人研究发现,*G. prisca*具有三种古环境分布模式(Stasiuk *et al.*,1993):呈薄壁小团分散状的A类(Desseminated A)和呈厚壁大团分散状的B类(Desseminated B),这两种主要分布在低盐度或高盐度水体上层;而呈叠层状的C类(Stromatolitic),就主要在底栖藻席环境发育。这种分布解释,有助于与Kukersite烃源岩中的富集型和稀释型相对应。此外,丛粒藻*B. braunii*的藻质素(algaenan)聚合物中发现一系列独特的高碳数苯二酚类化合物,包括C_{31}、C_{33}和C_{35}正烯基间苯二酚,该类化合物通过C或O与长链正构烯烃连接,形成生物大分子(Metzger and Largeau,1994),似乎也可与*G. prisca*中的5-正烷基-1,3-苯二酚建立相关联系。

热解产物中丰度相对较高的烷基苯系列化合物,一般认为可以从多烯脂肪酸、植酸或干酪根中的

烯键等经过缩合后再脱氢形成(Larter and Horsfield, 1993)。因此,异常丰富的苯系物和正烷基苯酚系化合物常常被认为与陆生高等植物有关,是煤系有机质的典型特征(Saiz-jimenez *et al.*, 1987;del Río *et al.*, 2007)。爱沙尼亚油页岩干酪根中主要为烷基苯和甲基烷基苯系列化合物,其他类型干酪根的热解产物中则以多取代烷基苯为主(Derenne *et al.*, 1990)。具有线性烷基链的烷基苯由具有线性碳骨架的苯基单元热裂解产生,这些单元被认为是在早期成岩过程中,由构成干酪根生物聚合物的线性烷基链的环化和随后的芳构化产生(Douglas *et al.*, 1991)。因此,Kukersite干酪根热解产物中的线性烷基苯具有类似的来源。

短链烷基噻吩类化合物在干酪根的热解产物中十分常见(Riboulleau *et al.*, 2001),尤其是在富S干酪根中具有很高的丰度(Sinninghe Damsté *et al.*, 1988)。这些组分可能是由高度交联的网状大分子中的长链含硫单元经热解断裂而形成(Larter and Horsfield, 1993),也可以解释为是以S连接的短链单元形式存在于干酪根中(Sinninghe Damsté *et al.*, 1988)。在富*G. prisca*干酪根的热解实验产物中,硫化合物的存在被归因于含有线性碳骨架的含硫部分热解而生成(Douglas *et al.*, 1991)。

值得注意的是,热解产物中最丰富且一直不断生成的5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物,以及相对丰度略低的烷基苯、烷基噻吩、烷基酮和链烷烃类化合物,具有非常明显的共同特征,即均具有线性烷基链且烷基链表现为十分明显的低碳数特征。而且,大多数热解产物在中温段都具有一定的奇碳优势(图1a)。这些热解产物的分布特征,表明*G. prisca*的化学组成很可能是由烷基苯酚和少量噻吩环连接较低碳数烷基链而组成的生物大分子聚合物,在这些烷基链上还应该存在有羰基以满足烷基酮的形成。因此,通过上述热解产物的结构,可以大致推断*G. prisca*中生物大分子结构的基础模型。

3.2　*G. prisca*生物大分子结构

在干酪根热解产物中,5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物作为主导产物主要在C_7-C_{25}之间广泛分布,尤其是在C_{13}附近相对丰度较高(图1a)。其他热解产物(烷基苯、烷基酮以及烷基噻吩等)也有广泛的分布(图2,3),并且均具有相似的烷基侧链和低碳数特征。这些共同特征表明热解产物可能来自干酪根聚合物大分子的热裂解。由于干酪根样品的热解产物含有较高碳数的C_{21}、C_{23}和C_{25}-正烷基-1,3-苯二酚(图1b),推断应该分别含有由15、17和19个碳原子组成的线性烷基侧链,是聚合物的重要组成部分和主体。其次,中碳数的正烷基苯酚明显缺失C_{22}和C_{24},这种只显示奇数碳同系物的特殊分布,表明这些5-正烷基-1,3-苯二酚代表的碎片在热解过程中只经历了轻微的结构变化,很可能是烷基侧链中链位置的热裂解碎片,且在该位置很可能存在与另一个单体的连接(Blokker *et al.*, 2001)。

Blokker *et al.*(2001)通过RuO_4对爱沙尼亚油页岩干酪根的完全降解,获得了一系列的含氧化合物,根据这些含氧化合物的分布特征初步推断出一个完全由正烷基间苯二酚组成的生物大分子结构。该干酪根大分子结构模型,可以较好地解释实验中各个温度点的多数热解产物,包括5-正烷基-1,3-苯二酚、正构烷烃、烷基苯和烷基酮类等低碳数含烷基链化合物的断裂形成。红外光谱实验获得的FT-IR数据与Derenne *et al.*(1994)和Blokker *et al.*(2001)的报道具有较高的吻合度。在FT-IR光谱中,含氧官能团表现为:1 710 cm^{-1}(非共轭羰)基,1 150 cm^{-1}(酚)的吸收,1 022 cm^{-1}(烷基芳基醚或二烷基醚)。2 922 cm^{-1}、2 850 cm^{-1}、1 430 cm^{-1}和720 cm^{-1}的振动峰是由于烷基甲基和亚甲基的存在。但是,在热解产物中还存在相应丰度的含S化合物(图3b),2-正烷基噻吩系化合物与正构烯烃的共流出,表明在*G. prisca*的生物大分子中除了苯酚环连接烷基侧链,还应该有噻吩环的存在。元素分析中S元素的占比达4.5%,也进一步证实了噻吩环的存在,并且噻吩环的数量相对较少。由于噻吩类热解产物显示侧链最长仅为5个碳,噻吩环所连接的侧链长度应为1~5个碳原子。

相较于Blokker *et al.*(2001)的结果,实验中热解产物5-正烷基-1,3-苯二酚最高碳数为C_{25},因此,在其结构中应该还存在最长为19个碳原子的正烷基侧链。最后,在高温度点(560 ℃)的热解产物中还存在相对丰度突然增加的长链正构烷烃(图2b),说明在生物大分子中可能存在并不直接与苯环和噻吩环连接的脂肪族线性长链。由于高碳数的正构烷烃只在高温度点才出现,表明相较于其他类型的热解产物,高碳数的正构烷烃更难断裂形成,因此,该单元可能为高度缩合的脂肪族长链化合物,与*B. braunii*聚合物中的相似(Metzger *et al.*, 1993)。

Lille *et al*.(2003)通过 ^{13}C NMR 核磁共振模拟出一个新的爱沙尼亚油页岩干酪根结构模型,相较于 Blokker *et al*.(2001)提出的结构,该模型具备更加完整的各个基团模块,包含的噻吩环也证实了研究的结构推断(Lille *et al*., 2003)。基于 Blokker *et al*.(2001)和 Lille *et al*.(2003)的干酪根结构,结合快速分步热解实验产物分布特征及其变化,给出了经过相应修改的 *G. prisca* 的苯酚和噻吩部分的聚合物结构(图6)。该模型结构中大量的含苯酚单元(a-n)可在热裂解过程中一直连续不断地形成5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物,同时也可以满足烷基苯和甲基烷基苯类化合物的形成;苯基上的烷基链长主要为 C_{15}、C_{17} 和 C_{19},可以满足中碳数(C_{21}-C_{25})5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物,而较低碳数的5-正烷基-1,3-苯二酚则由高碳数的5-正烷基-1,3-苯二酚进一步断裂形成(Blokker *et al*., 2001)。链烷烃主要由连接在苯基上的烷基侧链断裂形成,导致正构烷烃和烯烃碳数小于 nC_{19},正烷基-2酮则由干酪根结构中的含羰基单元(A)断裂形成。烷基噻吩由含S噻吩环(I-II)断裂形成,连接在噻吩环上的侧链长度为5个碳原子。因此,该结构模型可以很好地反映各类热解产物的形成及其相对丰度的高低,符合 *G. prisca* 生物大分子结构中苯酚和噻吩的聚合单元。

3.3 *G. prisca* 的生物起源

上述生物大分子的结构研究,对 *G. prisca* 的生物起源研究也具有一定的帮助意义,关于 *G. prisca* 是什么类型的生物一直存在很大的争议(Derenne *et al*., 1990; Fowler, 1992; Blokker *et al*., 2001; da Silva *et al*., 2016)。目前,广泛认为它可能是一种光合作用球藻(Fowler *et al*., 2004)。

在排除了高等植物生源基础上,根据一些蓝藻的鞘形态,早期有观点认为 *G. prisca* 与蓝藻属(cyanobacteria)密切相关(Stasiuk *et al*., 1991; Blokker *et al*., 2001)。de Leeuw and Largeau(1993)认为蓝藻属不存在聚合的生物大分子,因为其不像含有细胞壁的藻类那样具有较高的抵抗性,但蓝藻的鞘通常含有大量的二级保护化合物(Dillon and Castenholz, 1999),这种鞘可以很容易地保存下来,为正烷基间苯二酚的聚合提供合适的环境条件(de Leeuw and Largeau, 1993)。

另一种观点认为 *G. Prisca* 可能归属于绿藻,Derenne *et al*.(1992)通过几个方面的证据认为 *G. Prisca* 可能是与广盐性的现代 *B. braunii* 有关的一种绿藻。一是在 *B.braunii* 的生物细胞壁中的藻质素中检出了间苯二酚类脂质(Derenne *et al*., 1990; Metzger and Casadevall, 1992),这与连续分步热解产物中5-正烷基-1,3-苯二酚类化合物具有结构上的相似性。二是 Derenne *et al*.(1992)的实验清楚地表明在盐度增加的情况下,*B. braunii* 的形态会变得更像 *G. prisca*,因为其细胞壁的成分中还有聚缩醛(aliphatic polyaldehyde)的存在,导致其具有收缩现象。实验中560 ℃的热解产物中出现的部分高碳数

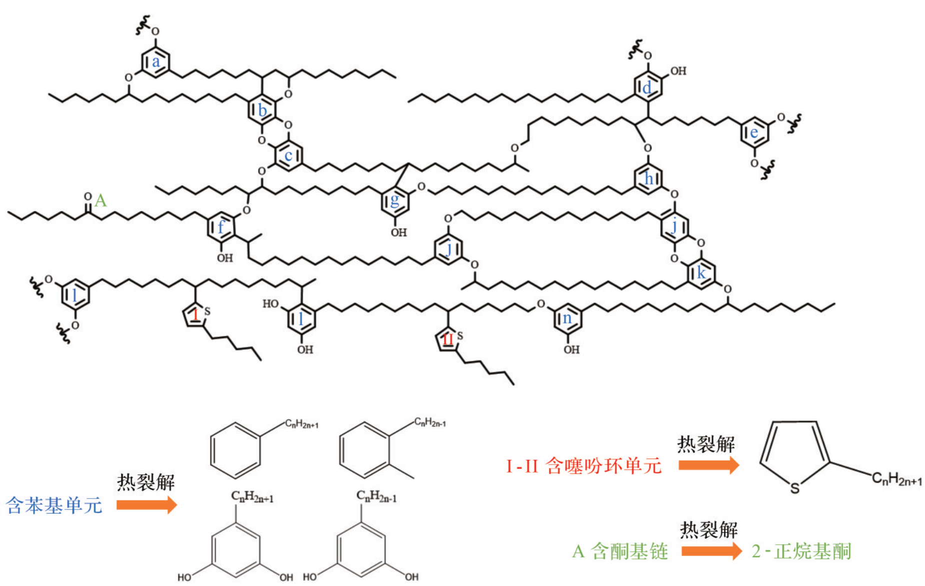

图6 改进的 *G. prisca* 生物大分子结构中苯酚和噻吩的聚合单元(Blokker *et al*., 2001; Lille *et al*., 2003)

Fig.6 Modified structure of polymer of phenol and thiophene in *G. prisca* (Blokker *et al*., 2001; Lille *et al*., 2003)

的正构烷烃(>nC_{29}),可能就是聚缩醛作为脂肪族长链存在于*G. prisca*生物大分子中。因此,*G. prisca*的生物起源与*B. braunii*可能具有一定程度的联系。

4 结论

(1)爱沙尼亚油页岩干酪根主要热解产物表现为以特征性的5-正烷基-1,3-苯二酚及其同系物分布为主,高含量的短链(<nC_{19})烷烃为辅,并在460 ℃~560 ℃温度点持续出现烷基苯、烷基噻吩和烷基酮系列化合物。

(2)热解产物均具有低碳数和含有烷基链的特征,根据其结构关系,可以推断*G. prisca*具有一种基于C_{21}、C_{23}和C_{25}正烷基间苯二酚组成的聚合物结构,在该聚合物结构中还有噻吩环的存在。这些不同结构单元,通过间苯二酚基团、噻吩环和烷基链之间以C-C和C-O键在分子间相连接。

(3)连续分步热解实验可以在不同的温度点快速获得不同系列的热解产物,有助于快速识别烃源岩样品是否富含*G. prisca*。不同温度点热解产物特征的变化,还可以提供更多干酪根的相关信息,有助于干酪根结构和生物属性的推断。

致谢 感谢审稿专家和编辑部老师对本论文提出的许多建设性建议。

参考文献(References)

纪明候. 1997. 海藻化学[M]. 北京:科学出版社:1-777.[Ji Minghou. 1997. Seaweed chemistry[M]. Beijing: Science Press: 1-777.]

梁狄刚,张水昌,张宝民,等. 2000. 从塔里木盆地看中国海相生油问题[J]. 地学前缘,7(4):534-547.[Liang Digang, Zhang Shuichang, Zhang Baomin, et al. 2000. Understanding on marine oil generation in China based on Tarim Basin[J]. Earth Science Frontiers, (4): 534-547.]

刘德汉,肖贤明,贾蓉芬,等. 2000. 碳酸盐岩生烃运移的激光—荧光和有机包裹体研究[J]. 海相油气地质,5(1/2):62-68.[Liu Dehan, Xiao Xianming, Jia Rongfen, et al. 2000. Carbonate hydrocarbon migration of laser-the study of fluorescence and organic in clusions[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 5(1/2): 62-68.]

孙永革,茅晟懿,王飞宇,等. 2014. 塔里木盆地奥陶纪地层中Kukersite型生油岩的发现及其石油地质意义[J]. 科学通报,59(1):72-79.[Sun Yongge, Mao Shengyi, Wang Feiyu, et al. 2014. Identification of the Kukersite-type source rocks in the Ordovician stratigraphy from the Tarim Basin, NW China[J]. Chinese Science Bulletin, 59(1): 72-79.]

Bertheas O, Metzger P, Largeau C. 1999. A high molecular weight complex lipid, aliphatic polyaldehyde tetraterpenediol polyacetal from *Botryococcus braunii* (L race)[J]. Phytochemistry, 50(1): 85-96.

Blokker P, van Bergen P, Pancost R, et al. 2001. The chemical structure of *Gloeocapsomorpha prisca* microfossils: Implications for their origin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(6): 885-900.

da Silva T F, Mendonça Filho J G, da Silva M C, et al. 2016. *Botryococcus braunii versus Gloecapsomorpha prisca*: Chemical composition correlation using laser micropyrolysis-gas chromatography/mass spectrometer (LmPy-GCMSMS)[J]. International Journal of Coal Geology, 168: 71-79.

de Leeuw J W, Largeau C. 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in Kerogen, coal, and petroleum formation[M]//Engel M H, Macko S A. Organic geochemistry: Principles and applications. Boston, MA: Springer US: 23-72.

del Río J C, Gutiérrez A, Rodríguez I M, et al. 2007. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 79(1/2): 39-46.

Delahais V, Metzger P. 1997. Four polymethylsqualene epoxides and one acyclic tetraterpene epoxide from *Botryococcus braunii*[J]. Phytochemistry, 44(4): 671-678.

Derenne S, Largeau C, Casadevall E, et al. 1990. Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen[J]. Organic Geochemistry, 16(4/5/6): 873-888.

Derenne S, Largeau C, Hetényi M, et al. 1997. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(9): 1879-1889.

Derenne S, Largeau C, Landais P, et al. 1994. Spectroscopic features of *Gloeocapsomorpha prisca* colonies and of interstitial matrix in kukersite as revealed by transmission micro-FT-i. r. : Location of phenolic moieties[J]. Fuel, 73(4): 626-628.

Derenne S, Metzger P, Largeau C, et al. 1992. Similar morphological and chemical variations of *Gloeocapsomorpha prisca* in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity[J]. Organic Geochemistry, 19(4/5/6): 299-313.

Dillon J G, Castenholz R W. 1999. Scytonemin, a cyanobacterial sheath pigment, protects against UVC radiation: Implications for early photosynthetic life[J]. Journal of Phycology, 35(4): 673-681.

Douglas A G, Damsté J S S, Fowler M G, et al. 1991. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilised alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(1): 275-291.

Foster C B, Reed J D, Wicander R. 1989. *Gloeocapsomorpha prisca* ZALESSKY, 1917: A new study: Part I: Taxonomy, geochemistry, and paleoecology[J]. Geobios, 22(6): 735-759.

Fowler M G. 1992. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the organic geochemistry of oils and organic-rich rocks of Late Ordovician age from Canada[M]//Schidlowski M, Golubic S, Kimberley M M, et al. Early organic evolution: Implications for mineral and energy resources. Berlin, Heidelberg: Springer: 336-356.

Fowler M G, Douglas A G. 1984. Distribution and structure of hydrocarbons in four organic-rich Ordovician rocks[J]. Organic Geochemistry, 6: 105-114.

Fowler M G, Stasiuk L D, Hearn M, et al. 2004. Evidence for *Gloeocapsomorpha* prisca in Late Devonian source rocks from southern Alberta, Canada[J]. Organic Geochemistry, 35(4): 425-441.

Grice K, Schouten S, Peters K E, et al. 1998. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jianghan Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 29(5/6/7): 1745-1764.

Hoffmann C F, Foster C B, Powell T G, et al. 1987. Hydrocarbon biomarkers from Ordovician sediments and the fossil alga *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(10): 2681-2697.

Huang Y R, Han X X, Jiang X M. 2014. Comparison of fast pyrolysis characteristics of Huadian oil shales from different mines using Curie-point pyrolysis-GC/MS[J]. Fuel Processing Technology, 128: 456-460.

Johnson L M, Rezaee R, Smith G C, et al. 2020. Kinetics of hydrocarbon generation from the marine Ordovician Goldwyer Formation, Canning Basin, western Australia[J]. International Journal of Coal Geology, 232: 103623.

Larter S R, Horsfield B. 1993. Determination of structural components of kerogens by the use of analytical pyrolysis methods [M]//Engel M H, Macko S A. Organic geochemistry: Principles and applications. Boston, MA: Springer US: 271-287.

Li T, Su J, Wang C, et al. 2022. Advances in the development and application of analytical pyrolysis in biomass research: A review[J]. Energy Conversion and Management, 271: 116302.

Lille Ü, Heinmaa I, Pehk T. 2003. Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by ^{13}C MAS NMR spectra[J]. Fuel, 82(7): 799-804.

Metzger P, Casadevall E. 1992. Ether lipids from *Botryococcus braunii* and their biosynthesis[J]. Phytochemistry, 31(7): 2341-2349.

Metzger P, Largeau C. 1994. A new type of ether lipid comprising phenolic moieties in *Botryococcus braunii*. Chemical structure and abundance, and geochemical implications[J]. Organic Geochemistry, 22(3/4/5): 801-814.

Metzger P, Pouet Y, Bischoff R, et al. 1993. An aliphatic polyaldehyde from *Botryococcus braunii* (A race) [J]. Phytochemistry, 32(4): 875-883.

Nip M, de Leeuw J W, Crelling J C. 1992. Chemical structure of bituminous coal and its constituting maceral fractions as revealed by flash pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 6(2): 125-136.

Reed J D, Illich H A, Horsfield B. 1986. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources[J]. Organic Geochemistry, 10(1/2/3): 347-358.

Riboulleau A, Derenne S, Largeau C, et al. 2001. Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform) [J]. Organic Geochemistry, 32(5): 647-665.

Saiz-jimenez C, Boon J J, Hedges J I, et al. 1987. Chemical characterization of recent and buried woods by analytical pyrolysis: Comparison of pyrolysis data with ^{13}C NMR and wet chemical data[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 11: 437-450.

Senftle J T, Larter S R, Bromley B W, et al. 1986. Quantitative chemical characterization of vitrinite concentrates using pyrolysis-gas chromatography. Rank variation of pyrolysis products[J]. Organic Geochemistry, 9(6): 345-350.

Sinninghe Damsté J S, Kock-Van Dalen A C, de Leeuw J W, et al. 1988. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens[J]. Journal of Chromatography A, 435: 435-452.

Stasiuk L D. 1991. Organic petrology and petroleum formation in Paleozoic rocks of northern Williston Basin, Canada[D]. Regina: The University of Regina.

Stasiuk L D, Osadetz K G, Goodarzi F, et al. 1991. Organic microfacies and basinal tectonic control on source rock accumulation; a microscopic approach with examples from an intracratonic and extensional basin[J]. International Journal of Coal Geology, 19(1/2/3/4): 457-481.

Stasiuk L D, Kybett B D, Bend S L. 1993. Reflected light microscopy and micro-FTIR of Upper Ordovician *Gloeocapsomorpha prisca* alginite in relation to paleoenvironment and petroleum generation, Saskatchewan, Canada[J]. Organic Geochemistry, 20(6): 707-719.

Umamaheswaran R, Dutta S, Kumar S. 2021. Elucidation of the macromolecular composition of fossil biopolymers using Py-GC×GC-TOFMS[J]. Organic Geochemistry, 151: 104139.

Zhang Z R, Volkman J K. 2017. Algaenan structure in the microalga *Nannochloropsis oculata* characterized from stepwise pyrolysis[J]. Organic Geochemistry, 104: 1-7.

Zhang Z R, Volkman J K, Lu H, et al. 2017. Sources of organic matter in the Eocene Maoming oil shale in SE China as shown by stepwise pyrolysis of asphaltene[J]. Organic Geochemistry, 112: 119-126.

Zhang Z R, Volkman J K, Xie X M, et al. 2016. Stepwise pyrolysis of the kerogen from the Huadian oil shale, NE China: Algaenan-derived hydrocarbons and mid-chain ketones[J]. Organic Geochemistry, 91: 89-99.

Sequential Stepwise Pyrolysis of Estonian Kerogen for *Gloeocapsomorpha Prisca* Research

AO Tian[1,2], MENG XianXin[1,2], LU Hong[1], ZHANG ZhiRong[3], PENG PingAn[1]

1. State Key Laboratory of Deep Earth Processes and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

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

3. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi Institute of Petroleum Geology, PEPRIS, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China

Abstract: [**Objective**] Ordovician Kukersite oil shale is composed almost exclusively of *Gloeocapsomorpha prisca* (*G. prisca*) alginite. It is an important source rock from the Paleozoic, but it has only sporadically been detected and reported in the Tarim Basin in China. Therefore, rapid identification of *G. prisca* in source rocks is important geochemical work. [**Methods**] Here, kerogen from Estonian oil shale was analyzed using sequential stepwise pyrolysis at 50 °C intervals from 310 °C to 610 °C to investigate its chemical constitutions. [**Results**] We found that the pyrolyzed hydrocarbons formed by sequential stepwise pyrolysis were dominated by 5-*n*-alkyl-1, 3-benzenediols. This probably reflects the major contribution of selectively preserved, highly resistant biomacromolecules from the outer cell walls of *G. prisca*. The kerogen was also characterized by a high content of short-chain alkanes, but abnormally high-carbon-number (>nC_{29}) *n*-alkane/enes appeared at 560 °C. A consistent formation of alkyl benzenes, alkyl thiophenes, and alkyl ketones also appeared at the middle to high temperature points (460 °C-560 °C). All pyrolyzates had a lower carbon number and alkyl side chains with a distinct distribution of weak odd-over-even carbon numbers. The abundant and continuous generation of 5-*n*-alkyl-1, 3-benzenediols and its homologues in the pyrolyzates can help to quickly identify whether source rocks contain *G. Prisca*. In addition, the composition characteristics, product changes, and product correlation of the pyrolyzates at different temperatures are helpful when investigating the structure of kerogen. The results of sequential stepwise pyrolysis suggested that the macromolecules of kerogen were formed mainly by the polymerization of 5-*n*-alkyl-1, 3-benzenediols in *G. prisca*. The units in polymer macromolecules—including phenol rings, thiophene rings, and normal alkyl chains—are inter-molecularly connected by C-C and C-O bonds. [**Conclusions**] The distribution changes of different series of compounds obtained at different temperatures by sequential stepwise pyrolysis can be applied to other organic-rich oil shales. This approach can be used to reveal the details of algal evolution and determine the various sources of organic matter in kerogen.

Key words: oil shales; stepwise pyrolysis; *G. Prisca*; Kukersite source rock; kerogen structure

Foundation: CAS Strategic Priority Research Program in the Theory of Hydrocarbon Enrichment under Multi-Spheric Interactions of the Earth, No. THEMSIE04010104; National Natural Science Foundation of China, No. 41973069, 42373028]

Corresponding author: LU Hong, E-mail: luhong@gig.ac.cn