

不同热模拟方式下烃源岩干酪根 演化特征红外光谱分析

余晓露^{1,2}, 马中良^{1,2}, 郑伦举^{1,2}, 赵中熙^{1,2}

(1. 中国石油化工集团公司 油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126)

摘要: 烃源岩的生烃过程是在地层孔隙空间内有机质受温度、上覆岩层静岩压力和高地层流体压力(PVT-L 共控)等多种作用下的一种复杂的物理化学反应过程。然而目前常用的生烃模拟实验(高压釜加水生烃模拟)大多是在一个低流体压力、无静岩压力、相对较大的生烃空间下进行的,与实际地质情况差异较大。选用南襄盆地泌阳凹陷核三段未熟泥岩分别开展了 PVT-L 共控和常规高压釜方式加水模拟实验,不同演化阶段干酪根的傅里叶变换红外光谱对比分析表明:(1)伴随着脂族结构裂解、含氧基团脱落及芳香结构缩合,干酪根演化明显呈现出缓慢生油、快速生油和结束生油 3 个阶段;(2)脂饱和度参数 I_{Al} 、饱芳比参数 $I_{L/R}$ 和含氧量参数 I_O 表明,同等温度条件下常规高压釜加水模拟脂链和含氧基团的热裂解反应更为剧烈,PVT-L 共控模拟则相对平缓,380 °C 时仍伴随有较强的生烃能力;(3)PVT-L 共控模拟条件下饱和烃的芳构化程度更低,可能与其限定空间内较高的流体压力有关;(4)含氧量在成熟中期间歇的轻微增大,暗示水对干酪根生烃过程也许有重要的作用。2 种不同模拟方式下干酪根红外光谱特征上的差别,暗示其在生烃反应机理上存在较大差异,在热模拟实验研究中要根据研究目的合理选择模拟方式,设置实验条件。

关键词: 生排烃模拟;PVT-L 共控;红外光谱;烃源岩

中图分类号:TE135

文献标识码:A

FTIR analyses of source rock kerogen from different hydrous pyrolysis experiments

Yu Xiaolu^{1,2}, Ma Zhongliang^{1,2}, Zheng Lunju^{1,2}, Zhao Zhongxi^{1,2}

(1. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The generation of hydrocarbons occurred through a complex physical and chemical reaction process in finite pore space under lithostatic pressure and fluid pressure (PVT-L jointly controlled condition). Most of the hydrous pyrolysis experiments have been carried out with low-pressure and relatively large reaction space due to experimental device limitations. PVT-L jointly controlled experiments and conventional autoclave hydrous pyrolysis experiments have been carried out with immature shale from the Biyang Sag, Nanxiang Basin, and kerogens from the experiments were characterized by FTIR, which expressed four trends: (1) Accompanying aliphatic group cracking, oxygen-containing group shedding and aromatic group condensation, the evolution of kerogen experienced three periods including slow oil generation, fast oil generation and finishing oil generation. (2) FTIR parameters show more extensive aliphatic group cracking for conventional autoclave hydrous pyrolysis experiments, while there is still relatively strong hydrocarbon generation in the PVT-L jointly controlled experiment. (3) The lower aromatization of saturated hydrocarbons in PVT-L jointly controlled experiment may be relevant to higher fluid pressure in a finite space. (4) The slight increase of oxygen level implies the role of water in the hydrocarbon generation process. Different evolutionary characters of kerogen reflected the differences of reaction mechanism, which implied that it is important to choose an appropriate experimental mode in practical research.

Key words: simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion; PVT-L jointly controlled condition; FTIR; source rock

收稿日期:2016-06-27; 修订日期:2016-11-09。

作者简介:余晓露(1983—),女,硕士,工程师,从事石油地质和油气地球化学研究。E-mail: yuxl.syky@sinopec.com。

基金项目:中国石油化工股份有限公司科技攻关项目“烃源岩有限空间生排烃机理研究与应用”(P11060)和“烃源岩油气形成新机制与评价体系研究”(P14040)资助。

长期以来,许多学者利用高压釜加水热解来模拟不同类型烃源岩的生油气过程,取得了丰富的地球化学信息^[1-2],但由于受实验装置流体压力控制范围的限制,高压釜加水生烃模拟样品和水并未完全充满高压釜,实验过程中样品上部仍有较大的多余反应空间,且不能施加覆岩层静岩压力和调控地层流体压力^[3-4],仅强调了温度的作用,与实际地质情况差异较大,由此推断的生油气机理和过程必然会与实际反应过程存在较大差异。为了更加接近地质过程,中国石化无锡石油地质研究所研制的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪,是在保留烃源岩原始矿物组成结构和有机质赋存状态的前提下,在与孔隙空间接近的生烃空间(V)中完全充满高压液态水(地层流体 L),同时考虑到与地质条件相近的上覆静岩压力(P)、地层流体压力(P)和围压(P)的条件下所进行的有机质高温(T)热解生烃反应^[3],即 $PVT-L$ 共控条件下的烃源岩生、排烃模拟。

为深入了解 $PVT-L$ 共控生烃模拟与常规高压釜加水生烃模拟的差异,利用傅里叶变换红外光谱仪($FTIR$)对 $PVT-L$ 共控条件下烃源岩热解模拟和常规高压釜加水热解模拟不同模拟温度后的烃源岩干酪根进行对比分析,探讨不同模拟方式下干酪根的演化特征。

1 样品与实验方法

1.1 实验样品

2 组模拟实验样品均为取自南襄盆地泌阳凹陷泌 215 井的灰色泥岩, R_o 为 0.38%,有机质类型为 II_1 型,基本地球化学参数见表 1。

1.2 实验仪器与方法

2 种模拟方式的热模拟实验均采用无锡石油地质研究所自主研发的地层孔隙热压生排烃模拟实验仪,实验边界条件见表 2,具体实验仪器、步骤见文献[5]。 $PVT-L$ 共控模拟相对应埋深、静岩压力、最低地层流体压力和最高地层流体压力均为根据取样区实际埋藏演化史而设定的,实验过程中均控制在设定范围。常规高压釜加水模拟实验的压力值是实验实测值。

1.3 干酪根制备

热解产物中的气体和排除油收集之后,烃源岩固体残样按《GB/T 19144-2010 沉积岩中干酪根分离方法》制备干酪根样品。虽然初始有机质相同,但受热作用程度不一样,每个干酪根的化学特征和光谱学特征都不一样。用弱荧光胶水将处理后的干酪根粉末粘固、风干之后,在徕卡 MPV-III 型显微光度计下进行镜质体反射率测定,整个过程

表 1 2 种不同模拟方式实验样品基本地球化学特征

Table 1 Geochemical characteristics of source rocks comparing hydrocarbon generation in $PVT-L$ jointly controlled experiments and conventional autoclave hydrous pyrolysis experiments

模拟方式	埋深/ m	TOC 含量/ %	沥青“ A”/ %	$T_{max}/$ ℃	$S_2/(mg \cdot g^{-1})$	$R_o/%$	$I_H/(mg \cdot g^{-1})$	$I_O/(mg \cdot g^{-1})$
$PVT-L$ 共控	1 523.0	2.64	0.073 9	444	15.83	0.38	600	14
常规高压釜	1 532.5	3.22	0.041 9	445	22.30	0.38	684	13

表 2 2 种不同模拟方式实验边界条件

Table 2 Experimental conditions for hydrocarbon generation in $PVT-L$ jointly controlled experiments and conventional autoclave hydrous pyrolysis experiments

序号	埋深/m	温度/℃	$PVT-L$ 共控模拟			常规高压釜加水模拟	
			静岩压力/ MPa	最低地层 流体压力/MPa	最高地层 流体压力/MPa	加水量/ mL	实际体系 压力/MPa
1	1 500	275	34.50	15.00	22.50	6.0	4.1
2	1 700	300	39.10	17.00	25.50	6.0	6.6
3	2 000	325	46.00	20.00	30.00	6.0	9.8
4	2 261	350	52.00	22.61	33.92	6.0	11.4
5	2 400	360	55.20	24.00	36.00	6.0	14.2
6	2 500	370	57.50	25.00	37.50	6.0	15.1
7	2 800	380	64.40	28.00	42.00	6.0	15.9
8	3 000	400	69.00	30.00	45.00	6.0	18.3
9	4 000	425	92.00	40.00	60.00	6.0	22.2
10	5 000	450	115.00	50.00	75.00	6.0	23.1
11	6 500	500	149.50	65.00	97.50	6.0	34.7

按照《SY/T 5124-2012 沉积岩中镜质体反射率测定方法》进行。

1.4 红外光谱分析

将 2 组热模拟实验获得的 22 份样品先放入干燥器中干燥 48 h 以上,取出后立即进行红外光谱测定。实验仪器为德国布鲁克(Bruker)公司 Vertex 70 型显微傅里叶变换红外光谱仪。实验采用衰减全反射法,所用附件为 Pike 公司的单次加压 ATR,取少量样品均匀置于硒化锌晶体表面,再加压使样品粉末与硒化锌晶体紧密接触,之后即可进行样品扫描^[6],同一系列每个温度点的样品要确保压力相同。样品扫描次数 64 次,背景扫描次数 64 次,扫描范围 4 000~600 cm^{-1} ,压力指示刻度为 5.0,结果谱图为吸收谱。干酪根的红外光谱图需要经过统一的基线校正及平滑处理。

2 红外谱图分析

图 1 展示了 2 种不同热模拟方式下干酪根样品

的红外光谱。与前人研究成果^[7-10]类似,干酪根的吸收谱带主要包括:芳香族 C-H 伸缩振动区(3 100~3 000 cm^{-1}),脂肪族 C-H(-CH₃和-CH₂-)伸缩振动区(3 000~2 800 cm^{-1}),含氧基团和芳烃/烯烃区(1 550~1 750 cm^{-1}),脂肪族 C-H(-CH₃和-CH₂-)弯曲振动区(峰位在~1 450 cm^{-1}),甲基-CH₃吸收区(峰位在~1 375 cm^{-1})和芳烃 C-H 的面外变形振动(700~900 cm^{-1})。低熟阶段 2 800~3 000 cm^{-1} 甲基和亚甲基伸缩振动极强的吸收峰表明干酪根的结构组成以脂肪烃为主体,与之相对应的 720 cm^{-1} 处由多于 4 个 CH₂的直链基团构架振动所产生的尖锐小峰,表明其中含有一定量长链脂肪烃,说明低熟阶段其脂肪链链长更长,并具有更好的生烃潜力。

从图 1 可以看出,随热模拟温度的变化,干酪根的大分子结构不断变化。2 组样品的红外光谱表现出以下特征:(1)随温度升高,脂肪族谱带的吸收开始增加,并在 350 $^{\circ}\text{C}$ 左右达到高峰,之后随温度的进一步增加脂肪族吸收逐渐减少,且PVT-L

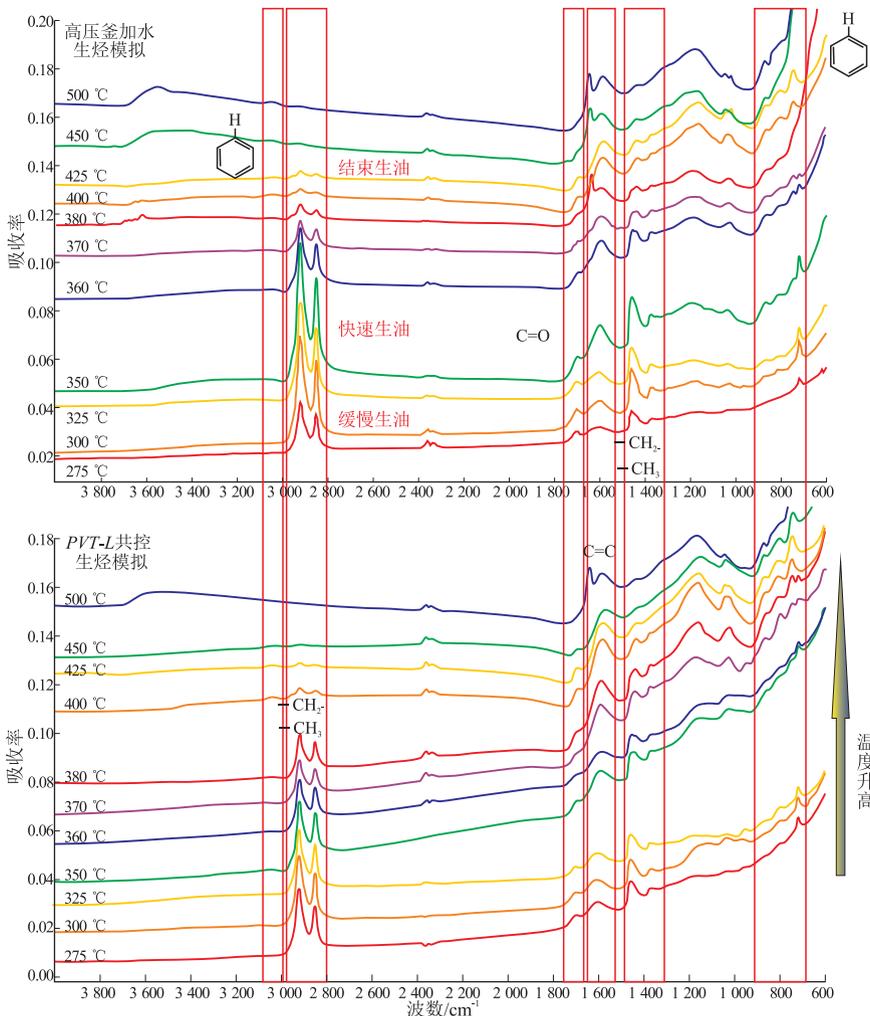


图 1 2 种不同模拟方式下干酪根红外光谱

共控条件下 C-H 伸缩振动强度随演化程度的变化趋势明显比常规高压釜加水生烃模拟慢;(2)芳香族谱带的吸收总体呈增加趋势;(3)含氧基团(羰基和羧基)的吸收呈减少趋势;(4)在同等温度下,PVT-L 共控模拟代表芳构化程度的吸收峰比常规高压釜加水生烃模拟略低。

3 红外参数分析

干酪根复杂的分子结构在傅里叶变换红外光谱中对应有不同的谱带,除了利用吸收峰强度来反映官能团丰度,某些峰位的比值更具有实际意义,能够从不同角度反映干酪根的成熟演化过程,并能消除或减少由实验条件差异所引起的分析误差,如 Ganz 等^[7]就曾提出用 A 因子、C 因子作图来描述干酪根的类型和成熟度。本研究对谱图进行统一基线校正及分峰拟合等处理之后,对各个吸收峰面积进行积分来计算红外光谱参数,以进一步了解干酪根的化学结构和变化特征。

为了更清楚地表达特定谱带和谱带比值,本文使用缩写。 $AR_{H_{3000-3100}}$ 、 $AR_{C_{1600}}$ 和 $AR_{H_{700-900}}$ 代表 3 处芳香族(包含烯族)振动区,分别对应芳烃 C-H 伸缩振动($3\ 000 \sim 3\ 100\ cm^{-1}$)、芳烃/烯烃伸缩振动($\sim 1\ 600\ cm^{-1}$)和芳核 C-H 面外变形振动($700 \sim 900\ cm^{-1}$)。 $AL_{2800-3000}$ 、 $AL_{1430-1460}$ 和 AL_{1370} 分别对应脂肪族 C-H 伸缩振动($2\ 800 \sim 3\ 000\ cm^{-1}$)、C-H 弯曲振动($1\ 450\ cm^{-1}$)和 CH_3 弯曲振动($\sim 1\ 370\ cm^{-1}$)。 AO_{1700} 代表羰基/羧基等 $C=O$ 弯曲振动($\sim 1\ 700\ cm^{-1}$)。

3.1 脂肪度参数

干酪根脂肪烃结构 C-H 键在 $2\ 800 \sim 3\ 000\ cm^{-1}$ 处的伸缩振动吸收强度大且无杂峰干扰,因此可利用该区域吸收强度的绝对值代表干酪根的残余生烃潜力,脂肪度参数计算方法为 $I_{AL} = AL_{2800-3000}$ 。各参数随温度的变化趋势如图 2 所示。常规高压釜加水生烃模拟脂肪族的吸收随温度变化呈现先缓慢增大,再剧烈减少的趋势:350 °C 之前脂肪烃吸收逐步增大,说明脂肪结构已经开始从母体上脱落;350~400 °C 脂肪烃吸收大幅衰减,说明脂肪链剧烈裂解为小分子流动相,不断脱离干酪根,暗示其为快速生油阶段;400 °C 之后趋于平缓,烷基链已基本消耗殆尽,暗示生油结束。而 PVT-L 共控模拟条件下,C-H 伸缩振动强度随演化程度的变化趋势相对则平缓得多,虽然也从 350 °C 之后开始大幅衰减,但在 380 °C 时仍保留有较强的生烃潜力,400 °C 之后同样趋于平缓。

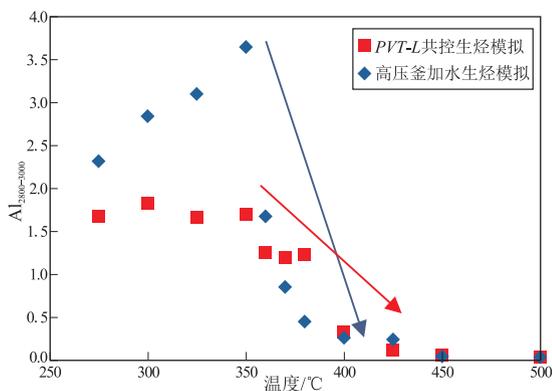


图 2 脂肪度参数随温度变化趋势

Fig.2 Trend of aliphatic hydrocarbon parameter to temperature

据表 1 氢指数可知,常规高压釜模拟实验所用样品生烃潜力更好一些。对比在最初升温过程中干酪根脂肪烃丰度,常规高压釜加水模拟明显更大,与初始氢指数特征吻合。常规高压釜模拟 350~400 °C 脂肪烃衰减趋势有明显更大的斜率,而 450 °C 之后 2 种模拟方式脂肪烃含量趋于一致,暗示其中有机质的热裂解反应更为剧烈,这可能与常规高压釜模拟方式缺乏上覆静岩压力和高温高压液态水的作用、反应环境相对“干热”有关^[5]。

3.2 脂链长度及支链化程度参数

参数 K_{AL} 用来表征干酪根中脂肪链长的程度及支链化程度,计算方法为 $K_{AL} = AL_{1380}/AL_{1450}$, $\sim 1\ 380\ cm^{-1}$ 代表 CH_3 对称弯曲振动吸收峰, $\sim 1\ 450\ cm^{-1}$ 代表 CH_3 和 CH_2 不对称弯曲振动吸收峰。前人研究认为, CH_2/CH_3 比值对于碳骨架分支程度和脂链的长度很敏感,因此脂肪结构参数越大,代表 CH_3 相对于 CH_2 的含量越多,则脂链越短,支链化程度越高。

从图 3 来看,350~400 °C 为碳骨架分支程度变化最大的阶段,720 cm^{-1} 处由长链亚甲基骨架振动

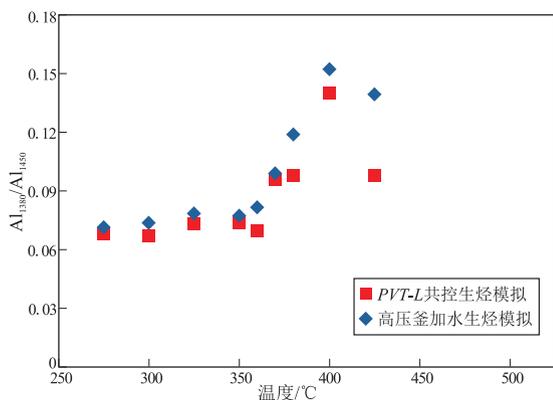


图 3 脂链长度及支链化程度参数随温度变化趋势

Fig.3 Trend chart of aliphatic chain length and chain branching degree parameters to temperature

所产生的尖锐吸收在 350~400 °C 的减小,也印证了脂肪族长链的急剧减少(图 1),说明在快速生油阶段,干酪根大分子裂解出大量的脂肪烃的同时,也伴随着长链脂肪结构不断裂解为短链。400 °C 之后干酪根以短链脂肪结构单元为主,再演化主要是生气,廖泽文等^[11]研究结果也曾有类似的显现。根据红外参数推导出来的生油与生气过程与 2 种模拟实验的生排烃特征基本一致^[5]。但 2 种不同模拟方式下干酪根的支链化程度变化并无太大差别,也许是由于脂链从大分子结构上裂解和长链裂解为短链所需的活化能相当,因此 2 种反应同时进行,使 CH₂/CH₃ 比值体现不出差别。

3.3 芳香度参数

芳香度参数 I_{AR} 与脂肪度参数相对应,表征样品的芳构化程度。由于芳烃 C-H 伸缩振动(3 000~3 100 cm⁻¹)通常比芳核 C-H 面外变形振动(700~900 cm⁻¹)要弱很多,在煤和干酪根的红外半定量研究中很少采用这一参数。但由于 700~900 cm⁻¹ 处的吸收谱带由若干脂肪烃和芳香烃的振动叠合在一起^[7,12-15],难以进行分峰积分计算,因此本文选取芳香族 C-H 在 3 000~3 100 cm⁻¹ 处振动与脂肪族 C-H 键在 ~1 450 cm⁻¹ 处振动的比值 $I_{AR} = AR_{H3000-3100}/AL_{1450}$ 作为芳香度参数,用芳构碳相对于脂肪碳的比率来表示干酪根大分子的芳构化程度。

从图 4 来看,350 °C 之前芳香度无明显变化,但 350 °C 之后便与温度有良好的相关性,随成熟度增加呈稳步上升趋势,这与我们对于干酪根热解结构变化的趋势认识一致。从 350 °C 开始,伴随着烷基侧链从干酪根中急速裂解脱离,开始出现芳香烃的聚合结构特征,暗示 350 °C 可能是干酪根各碳结构组分含量发生较大变化的一个拐点。芳构化程度的明显加剧和稠环芳烃的大量缩聚从 400 °C 开始,直至形成固相交联的稠环芳构态的半焦产物^[16]。

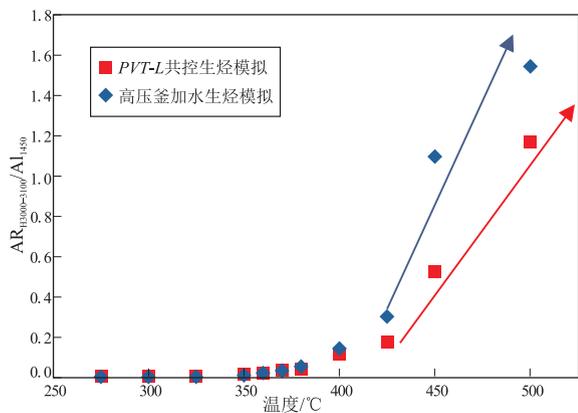


图 4 芳香度参数随温度变化趋势

Fig.4 Trend of aromatic hydrocarbon parameter to temperature

而 350 °C 之后,相同温度条件下 PVT-L 共控模拟干酪根的芳构化程度更低,结合其残留油的芳烃产率总体也小于常规高压釜加水生烃模拟^[5],分析认为可能主要是由于 PVT-L 共控模拟条件下较高的流体压力和较小的生烃空间抑制了饱和烃的芳构化。

3.4 饱芳比参数

用来表征饱芳比的 2 个参数计算方法分别为 $I_{L/R-1} = AL_{1450}/AR_{C1600}$; $I_{L/R-2} = AL_{2800-3000}/AR_{C1600}$, 即脂肪族 C-H 键在 1 430~1 460 cm⁻¹ 处振动与烯属或芳香族 C=C 键振动的比值和脂肪族 C-H 键在 2 800~3 000 cm⁻¹ 处振动与烯属或芳香族 C=C 键振动的比值。饱芳比参数与 Ganz 等^[7]引入的 A 因子意义相似,用干酪根中甲基和亚甲基的富集程度来表示其富氢程度,是对脂肪度参数的补充说明,也可反映干酪根的残余生烃潜力。由图 5 可见,从 325 °C 至 450 °C,饱芳比参数对温度作图有良好的线性关系,说明这一参数应用性较好,随温度的增高饱芳比参数逐渐减小,说明干酪根的残余生烃潜力不断降低。

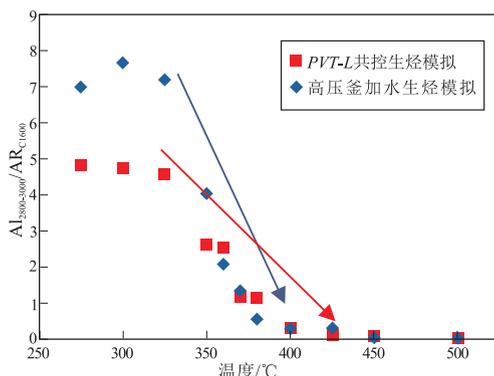
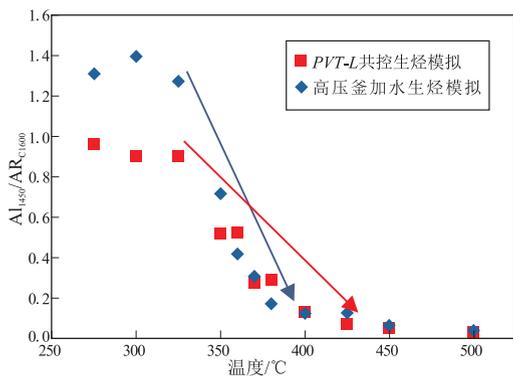


图 5 饱芳比参数随温度变化趋势

Fig.5 Trend of parameters between aliphatic to aromatic hydrocarbon to temperature

2种实验方式相比,常规高压釜加水生烃模拟的饱芳比参数降低明显更为剧烈,与之前脂肪度参数及芳香度参数观察到的现象吻合。另外,400℃之后,常规高压釜加水模拟实验残渣的 R_o 相比较同等温度下PVT-L共控模拟也大出0.2%~0.3%,分析认为,PVT-L共控模拟条件下,有机质由于受到烃源岩孔隙中高压水的“保护”作用,以及生烃空间和孔隙流体压力的共同作用,延缓了干酪根的热演化^[5]。

3.5 含氧参数

含氧参数 $I_o = AO_{1700}/AR_{C1600}$, 1700 cm^{-1} 代表C=O(羰基+羧基)的伸缩振动, 1600 cm^{-1} 代表芳环C=C的骨架振动,该参数与Ganz等^[7]引入的C因子意义相似,可反映干酪根大分子含氧官能团的变化情况。图6中根据含氧参数的变化做出了2条拟合曲线,在早期阶段随着热解温度及成熟度的升高,含氧参数急剧降低,但在成熟中期却有间歇增大,之后再逐步降低。在425℃之前含氧参数对温度相关图大致呈“U”型,最低处对应的温度约为370~380℃。由此可见,含氧基团的大量脱落与脂肪链的裂解都发生在低熟阶段。拟合曲线的斜率变化表明,高压釜加水模拟条件下含氧基团的变化更为剧烈,而二氧化碳的产率在整个演化过程中均大于PVT-L共控模拟^[5],这与干酪根的含氧参数变化趋势吻合。

分析表明,热解过程中,含氧官能团比脂肪结构所需要的活化能小,更易于脱落^[8]。Tissot等^[17]在干酪根的人工演化实验中也发现,羰基随热解温度的变化似乎最为灵敏,而酯基稳定些,羰基是逐渐脱除的,并因此提出以氧含量的显著降低(O/C比降低)来表示干酪根演化的第一步,与此平行的是 H_2O 和 CO_2 的释放,第二步才是H/C比降低伴随的烷基侧链的脱落,相应于油的形成。因此在低

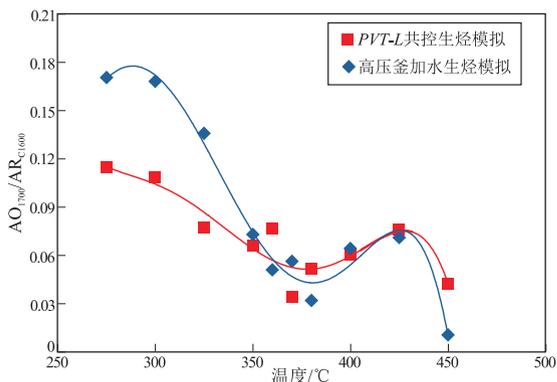


图6 含氧参数随温度变化趋势

Fig.6 Trend of oxygen group parameters to temperature

熟阶段干酪根大分子中会同时出现含氧基团的脱落与脂肪链的裂解。但同时Tissot等也指出,虽然在热解的早期阶段羰基已趋于降低,但有一部分比羟基还稳定,一直保持到更晚的热解阶段,这也许能说明425℃之后C=O的再次降低。

对于成熟中期含氧度的增大,Stalker等^[18]将其解释为氧原子结合到干酪根的羰基、羧基和羟基中,或由于碳原子的氧化作用使醇基转变为羧基或羰基。Leif等^[19]和Seewald等^[20-21]推测,从烷烃到烯烃、醇、酮、羧酸,并最终到 CO_2 的一系列变化中,干酪根可能在一定程度上被氧化,从烯烃到醇的氧化作用会降低芳烃/烯烃碳 1600 cm^{-1} 的吸收,而接下来醇的氧化作用会增加羰基/羧基在 1700 cm^{-1} 的吸收。Lewan等^[22]曾报道来自干酪根的氧原子仅占含水热解实验中生成 CO_2 总量的64%,并怀疑水有其他氧的来源。本研究中含氧基团在成熟中期的增大从370~380℃开始,恰好在水的超临界点374.2℃附近,结合不同模拟方式下实验产物的类型、产量^[5],本文推测可能是由于水中氧原子的进入造成,这暗示水对有机质生烃过程也许有重要的影响。

4 结论

(1)伴随着脂族结构裂解、含氧基团脱落及芳香结构缩合,干酪根演化明显呈现出缓慢生油→快速生油→结束生油3个阶段,350~400℃为快速生油阶段,400℃之后进入主要生气阶段。

(2)脂肪度参数 I_{AL} 、饱芳比参数 I_{LR} 和含氧参数 I_o 表明,同等温度条件下常规高压釜加水模拟脂肪链和含氧基团的热裂解反应更为剧烈,PVT-L共控模拟则相对平缓得多,在380℃时仍伴随有较强的生烃能力,这可能是由于有机质受到烃源岩孔隙中高压水的“保护”作用,以及生烃空间和孔隙流体压力的共同作用,延缓了干酪根的正常演化。

(3)PVT-L共控模拟条件下饱和烃的芳构化程度更低,这可能与其限定空间内较高的流体压力有关。

(4)含氧参数在成熟中期间歇的轻微增大,暗示水对干酪根生烃过程中也许有重要作用。

(5)2种不同模拟方式下干酪根红外光谱特征上的差别,暗示其在生烃反应机理上存在较大差异,在热模拟实验研究中要根据研究目的合理选择模拟方式,设置实验条件。

参考文献:

[1] Landais P, Michels R, Elie M. Are time and temperature the only

- constraints to the simulation of organic matter maturation? [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22(3/5): 617-630.
- [2] 邹艳荣, 帅燕华, 孔枫, 等. 油气生成过程实验研究的思考与展望[J]. *石油实验地质*, 2004, 26(4): 375-382.
Zou Yanrong, Shuai Yanhua, Kong Feng, et al. Experiments on petroleum generation: Considerations and outlook [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2004, 26(4): 375-382.
- [3] 郑伦举, 马中良, 王强, 等. 烃源岩有限空间热解生气潜力定量评价研究[J]. *石油实验地质*, 2011, 33(5): 452-459.
Zheng Lunju, Ma Zhongliang, Wang Qiang, et al. Quantitative evaluation of hydrocarbon yielding potential of source rock; Application of pyrolysis in finite space [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2011, 33(5): 452-459.
- [4] 郑伦举, 秦建中, 何生, 等. 地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J]. *石油实验地质*, 2009, 31(3): 296-302.
Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2009, 31(3): 296-302.
- [5] 马中良, 郑伦举, 李志明. 烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J]. *沉积学报*, 2012, 30(5): 955-963.
Ma Zhongliang, Zheng Lunju, Li Zhiming, et al. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(5): 955-963.
- [6] 冉敬, 杜谷, 潘忠习. 衰减全反射—傅里叶红外光谱法快速测试干酪根样品[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(2): 113-117.
Ran Jing, Du Gu, Pan Zhongxi. Rapid analysis for kerogen by attenuated total reflection—Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(2): 113-117.
- [7] Ganz H, Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials [J]. *Fuel*, 1987, 66(5): 708-711.
- [8] Lis G P, Mastalerz M, Schimmelmann A, et al. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R_o in type-II kerogens from Devonian black shales [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(11): 1533-1552.
- [9] 杨志琼, 章聆. 利用红外光谱剖析干酪根三类主要原子团的演化[J]. *石油与天然气地质*, 1989, 10(1): 53-58.
Yang Zhiqiong, Zhang Ling. Dissecting the evolution of three main atomic groups of kerogen by FTIR [J]. *Oil & Gas Geology*, 1989, 10(1): 53-58.
- [10] 郭隽红, 邹艳荣, 颜永何, 等. 干酪根分子结构在低熟阶段的演化特征: 基于红外光谱分析[J]. *地球化学*, 2014, 43(5): 529-537.
Guo Juanhong, Zou Yanrong, Yan Yonghe, et al. Evolutional characteristics of the kerogen molecular structure during the low-mature stage: An infrared spectra analysis [J]. *Geochimica*, 2014, 43(5): 529-537.
- [11] 廖泽文, 耿安松. 沥青质傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析及其在有机地球化学研究中的应用 [J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 433-438.
Liao Zewen, Geng Ansong. Characterization of FT-IR analysis of asphaltenes and its geochemical implications [J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 433-438.
- [12] Painter P C, Snyder R W, Starsinic M, et al. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: A critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs [J]. *Applied Spectroscopy*, 1981, 35(5): 475-485.
- [13] Wang S H, Griffiths P R. Resolution enhancement of diffuse reflectance I.R. spectra of coals by Fourier self-deconvolution: I. C-H stretching and bending modes [J]. *Fuel*, 1985, 64(2): 229-236.
- [14] Sobkowiak M, Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-I.R.; Studies of coal extracts [J]. *Fuel*, 1992, 71(10): 1105-1125.
- [15] Ibarra J V, Moliner R, Bonet A J. FT-I.R. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1994, 73(6): 918-924.
- [16] 王擎, 许祥成, 迟铭书, 等. 干酪根组成结构及其热解生油特性的红外光谱研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(10): 1158-1166.
Wang Qing, Xu Xiangcheng, Chi Mingshu, et al. FT-IR study on composition of oil shale kerogen and its pyrolysis oil generation characteristics [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(10): 1158-1166.
- [17] Tissot B P, Welte D H. *Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- [18] Stalker L, Farrimond P, Larter S R. Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO₂ precursors) during kerogen maturation [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 22(3/5): 477-486.
- [19] Leif R N, Simoneit B R T. The role of alkenes produced during hydrous pyrolysis of a shale [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1189-1208.
- [20] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(10): 1641-1664.
- [21] Seewald J S. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins [J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 327-333.
- [22] Lewan M D. Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis [J]. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Preprints*, 1992, 37(4): 1643-1649.