

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2022.05.005

不同温度下的加氢作用对烃源岩生烃的影响

吴云灏^{1,2}, 雷天柱¹

(1. 中国科学院 西北生态环境资源研究院, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 陕西黄龙地区富有机质泥岩在封闭体系下加氢前后的热模拟实验显示, 加氢作用会对烃源岩饱和烃、芳烃的生成产生显著影响, 作用阶段分别为 200 °C ~ 400 °C 及 400 °C ~ 500 °C 区间。在相对低温下, 加氢作用会抑制饱和烃尤其是低碳数饱和烃的生成, 而在高温下则会促进其生成。通过对加氢前后烃源岩演化各温度阶段烃类产物的对比研究, 分析了加氢作用对烃源岩热演化的具体影响。有助于更精细地了解烃源岩演化过程和烃源岩在外界条件改变后的变化情况, 为油气远景勘探和精细评价提供思路。

关键词: 黄龙泥岩; 加氢作用; 十氢萘; 生烃热模拟

中图分类号: TE12

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2022)05-043-009

Influence of hydrogenation at different temperatures on hydrocarbon generation of source rocks

WU Yunhao^{1,2}, LEI Tianzhu¹

(1. Northwest Institute of Ecology and Environmental Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China; 2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Thermal simulation experiments before and after hydrogenation of organic rich mudstone in Huanglong area of Shaanxi Province in closed system show that hydrogenation has a significant impact on the generation of saturated hydrocarbons and aromatics in source rocks, and the action stages are in the ranges of 200 °C to 400 °C and 400 °C to 500 °C. At relatively low temperature, hydrogenation can inhibit the formation of saturated hydrocarbons, especially low carbon number saturated hydrocarbons; at high temperature, hydrogenation can promote the formation of low carbon number saturated hydrocarbons. The study on the product characteristics of different temperature stages of source rock evolution under different conditions is helpful to better understand the evolution process of source rock and the change of source rock after the change of external conditions, providing ideas for oil and gas exploration and fine evaluation.

Keywords: Huanglong mudstone; hydrogen supply; decalin; thermal simulation of hydrocarbon generation

收稿日期: 2021-10-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41072107; 41972126); 国家油气重大专项子课题(2016ZX05006001-003)。

Supported by the General Program National Natural Science Foundation of China (41072107; 41972126), and National Petroleum Major Project (2016ZX05006001-003).

作者简介: 吴云灏(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事生烃热模拟与粘土矿物研究, (E-mail) wyhkerogen@qq.com。

自上世纪 Tissot 和 Welte 创立现代的油气地球化学体系以来,烃源岩生烃机理研究一直是该学科的重要方向。同一类型有机质在不同沉积条件下会形成不同演化产物的观点已得到广泛认同,并在油气勘探开发、实验室的模拟中得到验证。研究表明,油气生成是干酪根在地层温压作用下发生分子重排,以碳链断裂等方式形成不同的链烃类化合物^[1-2]。干酪根内部不同官能团结构也为油气中伴生的芳香烃、非烃提供了物质基础。当干酪根演化到一定阶段后,制约其生烃能力的关键是氢。可想而知,只要存在足够氢源,H/C 比逐渐降低的干酪根具备生成更多烃类的潜力。因此,为更好发掘沉积有机质的生烃潜力,一方面可为其寻找额外的氢源,使相同规模烃源岩生成更多油气;另一方面,在客观评价烃源岩过程中注重考虑有机质与周围环境的关系,分析二者的相互作用,了解外界环境发生重大变化时烃源岩受到的影响,将有助于发现适宜烃源岩演化的有利环境。妥进才^[3]的研究表明,以深层油气为代表的一类油气藏生成过程中存在外部氢源供给。王先彬等^[4]发现,氢源在提高生烃量的同时,还能抑制石墨化进程,水是其中一种重要氢源。傅杰^[5]实验证明了水在地球深部温压作用下脱羧、供氢现象的普遍性。Haggin^[6]通过实验直接证明,外加氢源可帮助有机质继续生成可观的烃类。王先彬、张铭杰等^[4,7-8]发现,地球深部氢源参与了深层烃源岩的演化。孙丽娜、Lewan 等^[9-13]研究揭示水的加氢作用在不同温度下对烃源岩的影响的差异性。不同温度条件下富有机质烃源岩在加氢后的具体变化情况,文献较少报道。烃源岩的生烃过程是一个多期次、长时间的持续过程,随着地层深部温压条件的变化而逐渐演化,在不同的演化阶段依次生成、排出不同类型的烃类产物。依据 Connan、Waples 等提出的“时温补偿”效应,在较高温度下短时间内模拟烃源岩漫长的演化过程,通过控制热模拟温度的变化以模拟烃源岩不同演化阶段的温压条件,得到烃源岩在不同热演化阶段的特征。

文中通过不同温度下的热模拟实验分析加氢作用对烃源岩生烃的影响。主要是研究饱和烃和芳烃这两类重要热解产物在加氢前后的变化,了解加氢的主要作用阶段,对比不同阶段加氢作用对饱和烃、芳烃演化效果,以为不同沉积演化条件下烃源岩生烃潜力的准确评价和特殊环境下的油、气源对比提供帮助,为烃源岩生烃能力和生烃潜力的发掘提供新的研究思路。传统的烃源岩加氢模拟实验多在密闭环境下对样品提供氢气流的方式进行。存在的问题有:单次实验所采用样品量较小,产物和残渣所能进行的分析项目受限^[14];实验装置复杂;直接使用氢气具有一定危险性等。地层内已知氢源中,深源氢气只是其中一种,与烃源岩直接接触并发生相互作用条件较为苛刻,单纯使用氢气模拟不具有代表性。更多情况下,烃源岩是在与周围环境中粘土矿物、水等发生相互作用直接、间接获取氢源的^[15-16]。为使研究更具普遍性,文中选择十氢萘作为氢源。十氢萘(C₁₀H₁₈)是一种富氢有机物,在高温下能自主脱氢生成萘,其逆反应也较为容易进行^[17-19],广泛应用于催化剂研发、石油化工、储氢材料等领域^[20-22]。作为一种成熟的化工原料和化学试剂,十氢萘的纯净物易于获取。文中将原始烃源岩和添加十氢萘后的烃源岩分别进行玻璃管体系的生烃热模拟实验,二者互为对照,将不同温阶下产物组成的变化进行对比研究,以达到相关目的。

1 实验方法

实验所采用的烃源岩样品为鄂尔多斯盆地东南缘的黄龙泥岩^[23-24],采自陕西黄龙境内,资料表明该烃源岩属三叠系延长组湖相泥岩,在当地发育完整,分布广泛^[25-28]。岩石热解得到的烃源岩基本地球化学参数如表 1 所示,其干酪根类型为 II₁型,生烃潜力中等。

表 1 样品的基本地球化学性质

Table 1 Basic geochemical properties of samples

名称	S1/(mg · g ⁻¹)	S2/(mg · g ⁻¹)	S3/(mg · g ⁻¹)	T _{max} /°C	C _P /%
黄龙泥岩	1.34	9.63	1.1	434	0.91

注:S1 为可溶烃;S2 为热解烃;S3 为有机 CO₂;T_{max}为热解最高峰温;C_P为有效碳

实验过程中,将相同质量的样品分为 2 组,分别装入耐高温的高硼硅玻璃试管中。一组不加十氢萘,模拟正常情况下烃源岩的演化;一组加十氢萘,模拟加氢后烃源岩的演化。按程序完成相应的装样、抽真空、密封操作后,将玻璃管放入高压釜中,加入适量水并将其密封,抽至真空,置于电炉内。在 200~500 °C 范围内

间隔 50 °C,共 7 个温度点分别进行生烃模拟实验。开始加热后,在室温下将电炉以 1 °C/min 程序升温至指定温阶,恒温 72 h。结束恒温后待其自然冷却,取出玻璃管,经破碎、超声收集、浓缩后,得到的产物加入特定体积内标 C₂₄D₅₀,上机进行 GC-MS 分析。GC-MS 连用仪型号分别为安捷伦 7820A 型气相色谱仪和 5977B 型质谱仪。分析过程中色谱条件如下:进样口温度 280 °C;载气为高纯氮气,流量 1.0 mL/min,线速度 39 cm/s;色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱,规格:30 m×0.25 μm;升温程序为初始温度 80 °C,以 4 °C/min 程序升温至 290 °C,恒温 30 min。质谱仪离子源为 EI 离子源,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,离子源电离能 70 eV,接口处温度 280 °C,谱库为美国的 NIST02L。

2 结果和讨论

2.1 黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘二体系下饱和烃分布特征

实验结果显示,当温度超过 400 °C 后,已经没有烷烃生成。在研究饱和烃时,重点统计了 200~400 °C 区间内各温度点样品烷烃的生成规律。受限于反应后产物收集和分析测试手段,得到的饱和烃碳数范围在 C₁₁-C₃₆ 之间。在此基础上计算了饱和烃相关数据如表 2 所示。

表 2 各温阶下加氢前后饱和烃相对含量

Table 2 Relative content of saturated hydrocarbon before and after hydrogenation at different temperature stages

温度/°C	泥岩/(mg/100 g)	泥岩+十氢萘/(mg/100 g)	加氢前后产物倍数
200	1.062 3	0.830 3	0.781 6
250	1.556 4	1.236 5	0.794 5
300	7.198 5	8.909	1.237 6
350	17.604 8	34.070 3	1.935 3
400	1.481 4	3.745 3	2.528 2
总计	28.903 4	48.791 4	1.688 1

总体上,加入十氢萘后黄龙泥岩的生烃量是未加氢时的 1.69 倍,表明有机质在演化过程中接触了外加氢源后,生烃能力可得到大幅度提高。其中,增量最大的部分发生在 350 °C 区间,与未加十氢萘时的 17.60(mg/100 g)相比,十氢萘的加入使泥岩的生烃量增加了 16.47(mg/100 g),根据马小敏^[29]的热模拟温度与实际热演化阶段的对应关系,该温度等效于烃源岩干酪根的生烃高峰期,即热演化的成熟-过成熟阶段,R_o 在 1.3%~1.6% 之间。而相对增加倍数最大的 1 组为 400 °C 区间,加氢后的样品饱和烃生烃量为未加氢时的 2.53 倍,对应于实际演化中的高-过成熟阶段,R_o 在 1.6%~2.2% 之间。表明外加氢源对烃源岩饱和烃生成的促进主要体现在其达到生烃高峰期以后。为进一步研究不同温度下个别饱和烃的变化情况,结合已有数据,绘制了不同温度点下样品的饱和烃生成折线图,如图 1~图 2 所示。同时,计算了与饱和烃相关的有机地球化学参数,从宏观上了解样品在各温度阶段加氢前后的饱和烃特征,如表 3 所示。

综上所述,不同温度条件下加氢与否饱和烃生烃特点表现为:

1) 200~250 °C 阶段,加氢后泥岩饱和烃产量出现了下降,大多数饱和烃在加氢后的产量低于加氢前。考虑到此阶段正处于烃源岩生烃初期,有机质处在未熟-低熟阶段。Tissot 等^[30]的研究也表明,此时的干酪根具有较高 H/C 比,在微观上表现为以直链或支链脂族链作为桥键连接片状芳核,以无定型态为主,其中截留了大量类脂化合物分子。因此,大量生烃物源基础在适宜的温压条件下,具有较大潜力,依靠自身便能生烃,加氢作用反而会对其生烃产生抑制作用。4 组结果的主峰碳均为 C₁₆,200 °C 未加氢的样品为单峰型,加氢后为双峰型。加氢后 $\sum C_{21-}/\sum C_{22+}$ 参数减小,表明其抑制了 C₁₁-C₂₁ 系列饱和烃的生成,促进了 C₂₁-C₃₁ 系列饱和烃的生成。相关现象体现出在低熟阶段加氢作用对饱和烃总体生成具有抑制作用,但在后期

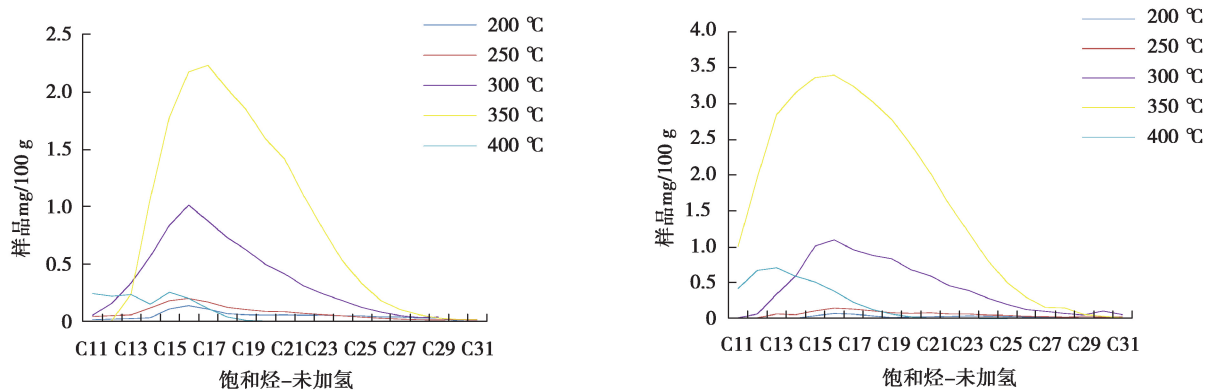


图 1 200~400 °C 时黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘饱和烃分布图

Fig. 1 Distribution map of Huanglong mudstone and Huanglong mudstone + decalin saturated hydrocarbon at 200~400 °C

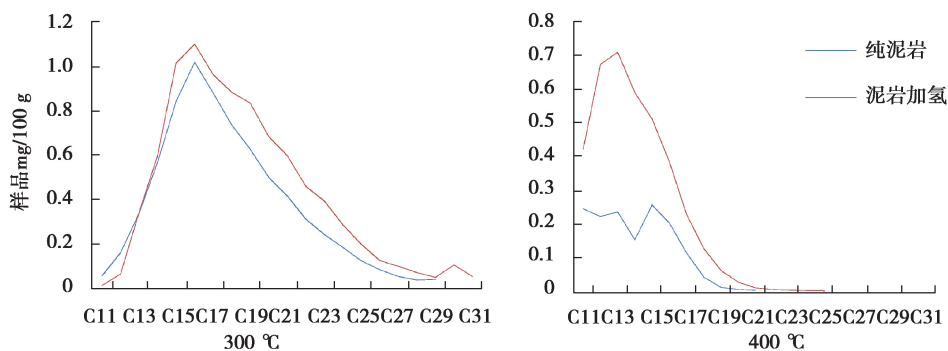


图 2 部分温度下黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘正构烷烃分布图

Fig. 2 Distribution map of Huanglong mudstone and Huanglong mudstone + decalin n-alkanes at partial temperature

对高碳数饱和烃生成产生促进,该现象是低碳数饱和烃向高碳数饱和烃转化的结果。

2)300~350 °C 阶段,泥岩逐渐进入生烃高峰期,加氢后饱和烃在总量上首次超过加氢前。二者在峰型规律上仍保持了较好一致性,加氢对不同碳数饱和烃的生成作用相近。350 °C 时略呈现低碳数饱和烃优势,应该是加氢促进了整体饱和烃生成和部分高碳数饱和烃断链这两方面的原因。从总量和增量上看,在油气生成的主要阶段,烃源岩受外加氢源影响,其生烃量可大幅提高,加氢作用几乎使饱和烃产量翻了 1 番。

3)400 °C 的高温阶段,泥岩已经过了生烃高峰期,饱和烃产量开始大幅下降,但加氢后饱和烃的产量是未加氢时的 2.5 倍,以相对增量计,400 °C 是加氢作用最明显的一个温度点。由于在此阶段,干酪根已处于高成熟阶段,结构上高度缩合、芳构化,具有较低 H/C 比,氢源直接参与芳环等缩合基团打开、残余支链饱和烃生成,可直观体现为烃类增量。具体到不同饱和烃,由于高温下烷烃具有不断芳构化、不断断链以维持自身稳定的趋势,二者的饱和烃碳数范围均出现了缩小。上述因素也导致了加氢后主峰碳前移、低碳数饱和烃大幅增长等现象。OEP 显示,加氢前的模拟产物略具奇碳优势,而加氢后则无明显奇偶优势。

表 3 各温阶下加氢前后饱和烃相关参数

Table 3 Related parameters of saturated hydrocarbon products before and after hydrogenation at different temperature stages

样品	反应温度/°C	碳数分布	峰型	主峰碳	OEP	$\sum C_{21-} / \sum C_{22+}$	C_{21+22} / C_{27+28}
黄龙泥岩	200	C11-C31	单峰	C16	0.931 3	1.889 8	1.582 0
黄龙泥岩+十氢萘	200	C12-C31	双峰	C16	0.864 2	1.395 7	1.839 3

续表3

样品	反应温度/℃	碳数分布	峰型	主峰碳	OEP	$\sum C_{21-}/\sum C_{22+}$	C_{21+22}/C_{27+28}
黄龙泥岩	250	C11-C31	单峰	C16	0.972 1	3.706 4	4.076 3
黄龙泥岩+十氢萘	250	C11-C31	单峰	C16	0.916 1	2.293 8	2.883 9
黄龙泥岩	300	C11-C29	单峰	C16	0.929 1	5.724 4	8.133 4
黄龙泥岩+十氢萘	300	C11-C31	单峰	C16	0.978 9	3.863 0	6.248 8
黄龙泥岩	350	C12-C31	单峰	C17	1.012 6	4.522 0	15.300 7
黄龙泥岩+十氢萘	350	C11-C31	单峰	C16	0.994 2	6.093 0	11.980 8
黄龙泥岩	400	C11-C21	双峰	C15	1.326 0	—	—
黄龙泥岩+十氢萘	400	C11-C25	单峰	C13	1.027 6	415.144 4	—

注:“—”表示无数值

实验表明,200~400 ℃区间内不同温度下样品的饱和烃数据,低温下加氢作用对烃源岩整体饱和烃的生成表现抑制作用,对低碳数饱和烃的抑制作用尤为明显。随着温度升高,加氢作用会促进饱和烃生成,效果随温度升高而显著增强。高温下的高熟-过熟阶段,加氢作用对生烃促进作用最为显著,尤其对低碳数饱和烃生成具有促进作用,原因是加氢作用促进了干酪根直接裂解生烃与高碳数饱和烃的断链生烃。

2.2 黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘二体系下芳烃分布特征

在温度相对较低的 200~350 ℃阶段,未加氢时芳烃未得到成系列检出,加氢后的产物中也几乎检测不到除萘以外的芳烃。从 400 ℃开始,芳烃才得到成系列检出。由于萘是十氢萘供氢作用后的主要产物,400 ℃之前由泥岩样品自身产生的芳烃极少。文中统计了 2 组样品在 400~500 ℃区间内芳烃类化合物的相对含量。结合产物特征与原油中典型的芳烃类型,主要统计了其中代表性较强的萘、联苯、茚、菲、乙炔萘、苯并萘、萤蒽、茈、蒽和三茚等,以及其中部分芳烃的同系物。基本涵盖了二环、三环及多环芳烃、联苯、芳烃衍生物等主要类型。如表 4 所示,对芳烃而言,加氢后黄龙泥岩样品的芳烃产量是未加氢时的 1.31 倍,对应烃源岩热演化的高-过成熟阶段。可见,有机质演化过程中芳烃在外加氢源帮助下,生成能力也会有较大幅度提高。增量最大和相对增加倍数最大的部分均在 500 ℃。此时,泥岩自身产生的芳烃很少,但在加氢后芳烃产量却得到了明显增长,加氢作用的阶段与饱和烃类似,重点体现在热演化后期。具体到不同温度,产物的芳烃特征如图 3~图 4 所示。

表 4 各温阶下加氢前后芳烃相对含量

Table 4 Relative content of aromatic hydrocarbon before and after hydrogenation at different temperature stages

温度/℃	泥岩/(mg/100 g)	泥岩+十氢萘(mg/100 g)	加氢前后产物增加倍数
400	16.805 2	23.517 8	1.399 4
450	61.784 1	65.467 2	1.059 6
500	1.328 8	15.671 8	11.793 9
总计	79.918 1	104.656 8	1.309 6

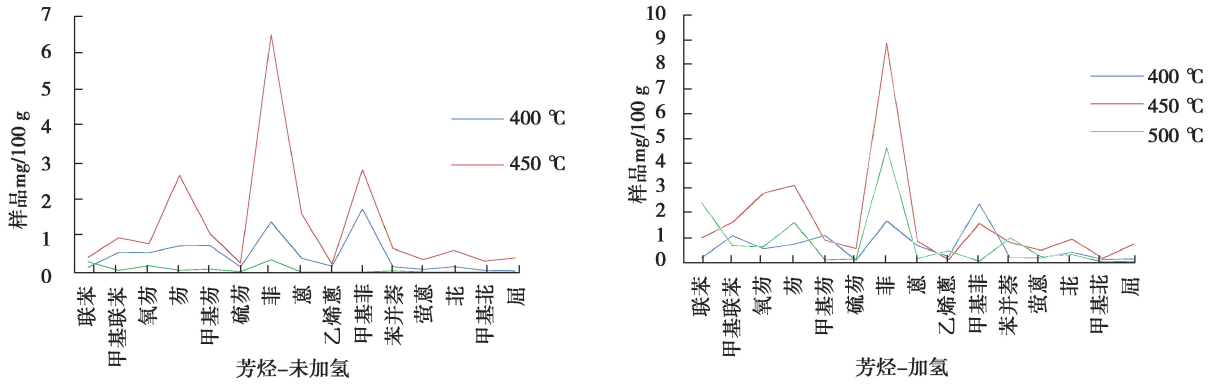


图 3 400~500 °C 时黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘部分芳烃分布图

Fig. 3 Distribution of some aromatic hydrocarbons in Huanglong mudstone and Huanglong mudstone + decalin at 400~500 °C

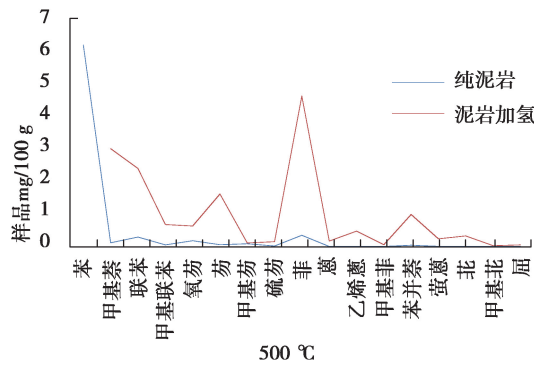


图 4 500 °C 时黄龙泥岩及黄龙泥岩+十氢萘部分芳烃分布图

Fig. 4 Distribution of some aromatic hydrocarbons in Huanglong mudstone and Huanglong mudstone + decalin at 500 °C

特别指出,由十氢萘生成的萘及其衍生物(如甲基萘)加氢后大大超过加氢前,如图 5~图 6 所示。在色谱分析过程中甚至出现了数值超出检测范围的现象。鉴于其中大多数萘并非由泥岩所生,在数据统计与部分图件绘制过程中将其忽略。

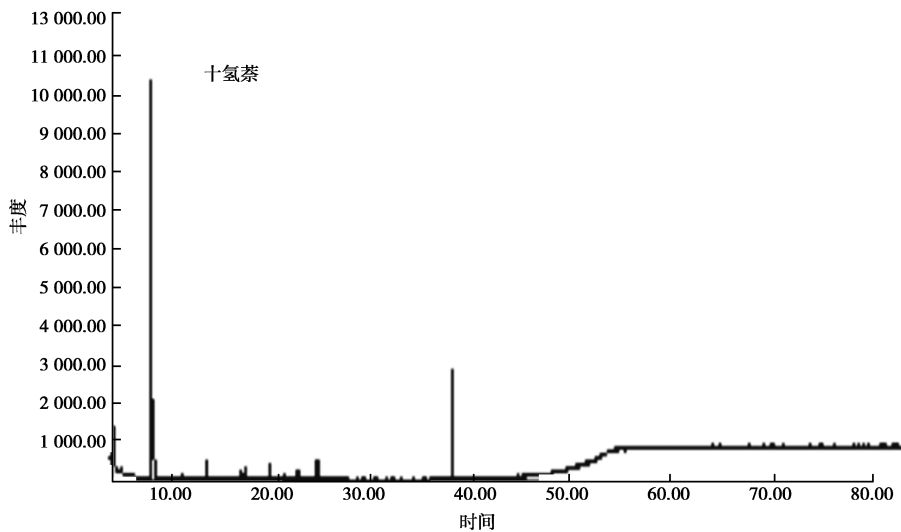


图 5 黄龙泥岩 500 °C 产物总离子流图

Fig. 5 Total ion current diagram of Huanglong mudstone at 500 °C

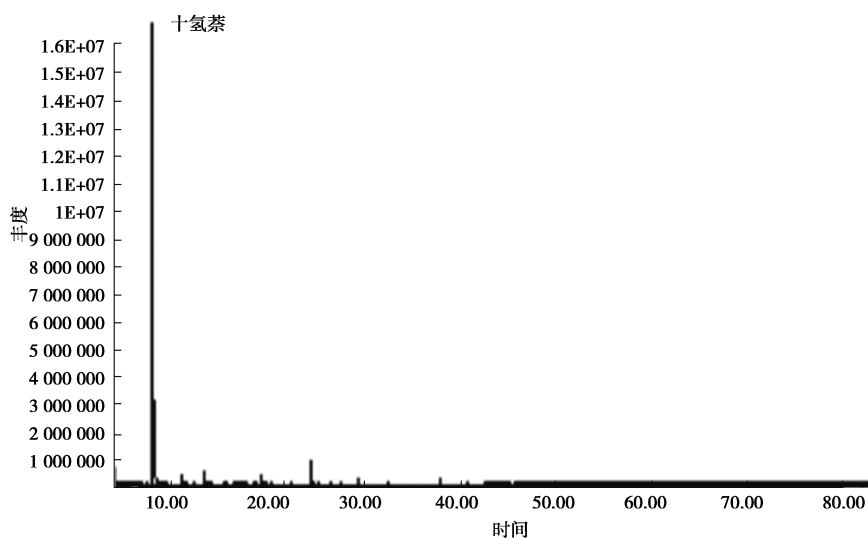


图 6 黄龙泥岩+十氢萘 500 °C 总离子流图

Fig. 6 Total ion current diagram of Huanglong mudstone + decalin at 500 °C

分析可知,400~500 °C各温度下加氢与否芳烃变化情况如下。

1)400 °C时,除甲基萘外,加氢前后各芳烃类化合物的产量变化均不大,各芳烃产量在加氢后有小幅提高,其中提高较为明显的有:联苯、蒽、菲、甲基菲、萤蒽、茈等。

2)450 °C时加氢作用的效果却不如前者。结果显示,加氢后产物总量仅为未加氢时的 1.06 倍,甲基萘、蒽、甲基茈、甲基菲的含量甚至还出现了下降。其原因主要是饱和烃芳构化在 400 °C时已基本完成,加氢后额外发生的饱和烃芳构化反应在物源缺失后大大减弱,且加氢作用对芳烃生成的直接促进也有限。作为实验中芳烃大量生成的阶段,再提高其产量是较为困难的^[31]。

3)500 °C时,加氢前后二者芳烃的折线图出现了明显差异。加氢后芳烃的产量为未加氢时的 11.79 倍。各芳烃在加氢后产量显著增加,尤其以菲、茈等无支链的环状芳烃增量为甚,含有一个甲基取代基的芳烃类次之。可见在 500 °C时,外加氢源对芳烃生成的促进效果最为显著。从干酪根的演化规律来看,Tissot 等认为,干酪根演化的终点是石墨,总体趋势是不断芳构化、不断缩合。故在干酪根演化到后期普遍富碳贫氢、高度芳构化背景下,额外的氢源显然会直接反映为芳烃增量。此外,饱和烃芳构化、芳烃高温下热稳定性优于饱和烃的叠加影响使得高温阶段生成的芳烃更容易保留。

实验表明,在高温下,加氢作用对芳烃的生成表现出促进作用,尤以 500 °C时的促进作用最为明显。其对无取代基的纯环状芳烃和有一个取代基的芳烃,萘系芳烃,菲系芳烃等的促进作用较为突出。造成此类现象的原因是高演化阶段饱和烃的芳构化和加氢作用对缩合、贫氢状态下干酪根芳烃生成的有效促进。

3 结 论

黄龙地区富有机质泥岩与泥岩-十氢萘混合物的生烃热模拟实验表明:

1)在油气生成的传统温压条件下,氢源充足时有机质可进一步生烃,外加氢源的供氢作用对生烃的贡献在有机质达到生烃高峰期后,处于高-过成熟阶段时最为明显。氢源充足情况下,烃源岩饱和烃的生烃能力可提高约 69%,芳烃的生烃能力可提高约 31%。加氢作用在整体上未明显改变模拟产物中饱和烃的碳数分布范围及芳烃构成。

2)加氢作用对饱和烃的形成具有在低温阶段抑制,高温阶段促进的特点,低温阶段对低碳数饱和烃的抑制作用显著。高温阶段对低碳数饱和烃的生成则具有显著促进作用,该作用与温度正相关。

3)加氢作用对芳烃生成的促进作用主要在 400 °C及以上温度,500 °C时最为明显。相同温度条件下,十氢萘对芳烃生成的促进作用略滞后于饱和烃。这一类促进作用对无链状取代基或只含一个甲基取代基的芳

烃类最为明显。

参考文献:

- [1] 卢双舫, 张敏. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
Lu S F, Zhang M. Oil and gas geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.(in Chinese)
- [2] Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence [M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [3] 妥进才. 深层油气研究现状及进展[J]. 地球科学进展, 2002, 17(4): 565-571.
Tuo J C. Research status and advances in deep oil and gas exploration[J]. Advance in Earth Sciences, 2002, 17(4): 565-571.(in Chinese)
- [4] 王先彬, 妥进才, 周世新, 等. 地球深部有机质演化与油气资源[J]. 石油勘探与开发, 2005, 32(4): 159-164.
Wang X B, Tuo J C, Zhou S X, et al. Organic matter evolution and oil-gas resource in deep earth[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(4): 159-164.(in Chinese)
- [5] 傅杰. 高温液态水中的脱羧反应[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
Fu J. Studies on decarboxylation reactions in high temperature liquid water [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.(in Chinese)
- [6] Левшунова С.И. The necessary of extra hydrogen on the formation of hydrocarbons in sediments[J]. Translated Guan Fuxi Petroleum Geology and Experiment, 1996, 3: 93-94.
- [7] 王先彬, 妥进才, 阎宏, 等. 深层石油天然气形成机制[C]//中国地质学会沉积地质专业委员会、中国矿物岩石地球化学学会沉积学专业委员会、中国地质大学(武汉). 2001年全国沉积学大会摘要论文集. 武汉: 中国地质大学, 2001. 163-164.
Wang X B, Tuo J C, Yan H, et al. The Formation mechanism of deep oil and gas[C]//The Meeting abstract on Chinese sedimentology in 2001. Wuhan: China University of Geosciences, 2001, 163-164. (in Chinese)
- [8] 张铭杰, 王先彬, 李立武, 等. 幔源矿物中 H₂ 赋存状态的初步研究[J]. 地质学报, 2002, 76(1): 39-44.
Zhang M J, Wang X B, Li L W, et al. Mode of occurrence of H₂ in mantle-derived minerals[J]. Acta Geologica Sinica, 2002, 76(1): 39-44.(in Chinese)
- [9] 孙丽娜, 张明峰, 吴陈君, 等. 水对不同生烃模拟实验系统产物的影响[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(3): 524-532.
Sun L N, Zhang M F, Wu C J, et al. The effect of water medium on the products of different pyrolysis system[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(3): 524-532.(in Chinese)
- [10] 王晓锋, 刘文汇, 徐永昌, 等. 水在有机质形成气态烃演化中作用的热模拟实验研究[J]. 自然科学进展, 2006, 16(10): 1275-1281.
Wang X F, Liu W H, Xu Y C, et al. Thermal simulation experimental study on the role of water in the formation of organic matter and the evolution of gaseous Hydrocarbons [J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(10): 1275-1281.(in Chinese)
- [11] 郑伦举. PVT 共控作用下油气的形成过程与演化模式[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
Zheng L J. Formation process and evolution mode of petroleum controlled by PVT[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013. (in Chinese)
- [12] Akiya N, Savage P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. ChemInform, 2002, 33(43): 293.
- [13] Lewan M D, Roy S. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(1): 31-41.
- [14] 吴亮亮, 廖玉宏, 方允鑫, 等. 不同成熟度烃源岩的催化加氢热解与索氏抽提在生物标志物特征上的对比[J]. 科学通报, 2012, 57(32): 3067-3077.
Wu L L, Liao Y H, Fang Y X, et al. The comparison of biomarkers released by hydropyrolysis and by Soxhlet extraction from source rocks of different maturities[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(32): 3067-3077. (in Chinese)
- [15] Lewan M. Laboratory simulation of petroleum formation-hydrous pyrolysis [M] // Engle M, Macko S. Organic Geochemistry. New York: Plenum Press, 1993: 419-442.
- [16] Gao L, Schimmelmann A, Tang Y C, et al. Isotope rollover in shale gas observed in laboratory pyrolysis experiments: insight to the role of water in thermogenesis of mature gas[J]. Organic Geochemistry, 2014, 68: 95-106.
- [17] 寇小文, 顾雄毅, 李平. 氢能载体十氢萘制氢表观动力学[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3279-3285.
Kou X W, Gu X Y, Li P. Apparent kinetics of hydrogen production from hydrogen carrier decalin[J]. Chemical Industry

- and Engineering Progress, 2015, 34(9): 3279-3285.(in Chinese)
- [18] 寇小文. 十氢萘脱氢动力学研究及脱氢反应器模拟[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
Kou X W. Kinetics and reactor simulation of decalin dehydrogenation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015. (in Chinese)
- [19] Zhou Q, Li P, Wang X L, et al. Preparation of CNF-supported Pt catalysts for hydrogen evolution from decalin[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126(1/2): 41-45.
- [20] 李贺, 殷长龙, 赵雪萍, 等. 萘、四氢萘和十氢萘的加氢或脱氢反应与催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2014, 43(8): 971-979.
Li H, Yin C L, Zhao X P, et al. Progresses in hydrogenation or dehydrogenation of naphthalene, tetralin and decalin, and the catalysts[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(8): 971-979.(in Chinese)
- [21] Jaroszevska K, Masalska A, Baćzkowska K, et al. Conversion of decalin and 1-methylnaphthalene over AISBA-15 supported Pt catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 196(1): 110-118.
- [22] Ardakani S J, Smith K J. A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over Mo₂C/HY and Pd/HY catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1/2): 36-47.
- [23] 董丽红, 安思谨, 王变阳. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7、长9油页岩分布特征与油气富集关系[J]. 非常规油气, 2014, 1(1): 17-21.
Dong L H, An S J, Wang B Y. Relationship between distribution of hydrocarbon source rocks and oil-gas enrichment of Yanchang formation, Triassic, Ordos Basin[J]. Unconventional Oil & Gas, 2014, 1(1): 17-21.(in Chinese)
- [24] Zhao J F, Mountney N P, Liu C Y, et al. Outcrop architecture of a fluvio-lacustrine succession: upper triassic yanchang formation, Ordos Basin, China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 68: 394-413.
- [25] 杨华. 鄂尔多斯盆地晚三叠世沉积地质与油藏分布规律[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
Yang H. Sedimentary geology and reservoir distribution of late triassic in Ordos Basin[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese).
- [26] 王宝萍, 崔维兰, 张凤奇, 等. 鄂尔多斯盆地东南部富县-黄龙地区长8油层组勘探潜力分析[J]. 非常规油气, 2015, 2(3): 27-33.
Wang B P, Cui W L, Zhang F Q, et al. Analysis on exploration potential of chang 8 pay zone in Fuxian-Huanglong area, southeastern Ordos Basin[J]. Unconventional Oil & Gas, 2015, 2(3): 27-33.(in Chinese)
- [27] 李文厚, 刘溪, 张倩, 等. 鄂尔多斯盆地中晚三叠世延长期沉积演化[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2019, 49(4): 605-621.
Li W H, Liu X, Zhang Q, et al. Deposition evolution of middle-late triassic yanchang formation in Ordos Basin[J]. Journal of Northwest University (Natural Science Edition), 2019, 49(4): 605-621.(in Chinese)
- [28] 郭艳琴, 李文厚, 郭彬程, 等. 鄂尔多斯盆地沉积体系与古地理演化[J]. 古地理学报, 2019, 21(2): 293-320.
Guo Y Q, Li W H, Guo B C, et al. Sedimentary systems and palaeogeography evolution of Ordos Basin[J]. Journal of Palaeogeography, 2019, 21(2): 293-320.(in Chinese)
- [29] 马小敏. 黄县盆地褐煤的有机岩石学特征与生烃研究[J]. 煤矿安全, 2015, 46(3): 48-50.
Ma X M. Study on organic petrologic characteristics and hydrocarbon generation of brown coal in Huangxian Basin [J]. Safety in Coal Mines, 2015, 46(3): 48-50.(in Chinese)
- [30] Tissot B P, Welte D H. Petroleum formation and occurrence[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978.
- [31] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
Cao X Z, Song T Y, Wang X Q. Inorganic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1994. (in Chinese)