

蓟县剖面洪水庄组黑色页岩的 干酪根分子结构特征研究*

李超 彭平安

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

摘要 在多种有机地球化学方法综合研究的基础上, 重点采用钌离子催化氧化和在线热解气相色谱质谱降解的方法研究了我国蓟县剖面洪水庄组约 11.5 亿年古老干酪根的分子结构特征. 除描绘出这一古老干酪根的基本分子结构特征外, 还暗示在地球历史演化的两个主要阶段(前寒武纪和显生宙), 海洋中生物光合作用的主体及其对沉积有机质的输入在成分和分子结构上可能存在重要差异.

关键词 前寒武纪 干酪根 钌离子催化氧化 Py-GC-MS

开展前寒武纪沉积岩中干酪根分子结构特征研究具有非常重要的意义, 因为这项工作能够提供这些古老有机质的起源、演化以及早期生命演化的信息. 然而, 这些古老干酪根由于其普遍的高成熟和在相应沉积物中的低含量, 到目前为止, 对其分子结构的研究还很少见.

在显生宙沉积岩干酪根大分子结构研究中, 元素分析、红外光谱、核磁共振等技术以及有机岩石学的方法能够提供有关干酪根结构的整体信息^[1~4], 而干酪根降解技术, 如热降解^[5~7]和化学降解, 特别是具有选择性的化学降解方法^[8~10]则能够提供干酪根更为详细的分子结构信息. 值得一提的是, 在选择性化学降解方法中, 钌离子催化氧化(ruthenium-ions-catalyzed oxidation, RICO)是目前最常用和最有效的方法之一. 这种方法最大价值在于钌离子能够选择性地将有有机大分子中的芳香碳氧化成 CO₂, 并能完好无损地将脂肪碳结构以羧酸的形式保留下来, 而羧基碳便是两者最初的链接点位^[11]. 因此, 这种方法最适合获取干酪根等有机大分子结构中的脂肪结构信息.

在我国北方广泛分布着前寒武纪沉积岩, 其中位于燕山地区的蓟县剖面(1.8~0.80 Ga)最具代表性. 该剖面具有稳定沉积和温和热历史, 是开展前寒武纪有机质研究的理想区域. 来自该剖面洪水庄组

(1.15 Ga)的古老干酪根不仅具有相对较低的成熟度, 而且具有相对较高的含量(表 1), 已能够满足分子结

表 1 洪水庄组黑色页岩及其干酪根的基本地球化学特征

类别	特征
年龄/Ga	1.15
岩性	黑色页岩
矿物组成 ¹⁾	粘土矿物(20%); 碳酸盐矿物(4%); 石英及长石(39%)
沉积环境	深水
总有机碳(TOC)/%	0.5
岩石萃取可溶饱和烃、芳香烃/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	170; 15
可溶有机质/TOC 质量比	0.05~0.08
类型指数(S_2/S_3) ³⁾	1.66
氢指数(HI)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ³⁾	134.50
氧指数(OI)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ³⁾	81
最高热解温度(T_{max})/ $^{\circ}\text{C}$ ³⁾	443
产率指数(PI) ³⁾	0.10
干酪根 C 含量和 H/C, N/C 原子比 ⁴⁾	20.5; 1.06; <0.008
干酪根芳碳率(f_a) ⁵⁾	0.66
干酪根换算镜质体反射率(R_v) ⁶⁾	0.78

1) 摩尔百分比; 由 X 衍射测定(半定量); 粘土矿物包括高岭石、伊利石和绿泥石; 碳酸盐矿物包括方解石和白云石; 2) 质量百分比; 由直接燃烧法测定; 3) 由 Rock-Eval II + plus 型热解仪测定; 4) 干酪根 C 含量为质量百分含量; 由 Heraeus CHN-O-RAPID 型元素分析仪测定; 由于 O 含量较低而未能准确给出; 5) 由 Bruker MSL-300 型固体¹³C-CP/MAS NMR 测定; 6) 由 MPV3 型显微光度计(反射光)测定沥青反射率 R_b , 并由公式换算得出相应的镜质体反射率 R_v ($R_v = 0.668R_b + 0.346$; 刘德汉等^[12])

2002-04-04 收稿, 2002-07-15 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 40202013)

E-mail: chaoli@gig.ac.cn

构研究的需要. 本文在多种有机地球化学方法综合研究的基础上, 重点采用钨离子催化氧化和在线热解气相色谱质谱(Py-GC-MS)的降解方法研究了这一古老干酪根的分子结构特征, 并对洪水庄组沉积有机质及前寒武纪有机质的生物起源进行了探讨.

1 样品

洪水庄组在剖面上厚度较小, 仅 30~150 m, 岩性以黑色页岩为主. 样品采自该组黑色粘土质页岩, 表面致密无裂隙无风化. 基本地球化学数据(表 1)显示洪水庄组黑色页岩具有中等生烃潜力($TOC = 0.5\%$), 其干酪根接近于以产气为主的 III 型($HI = 134.5$; $OI = 81$; 类型指数 = 1.66). 其干酪根已接近成熟($H/C = 1.06$; 沥青/ TOC 为 0.05~0.08; $T_{max} = 443\text{ }^{\circ}\text{C}$; $PI = 0.10$). 来自 CP/MAS NMR 所得出的干酪根芳碳率($f_a = 0.66$)和由有机岩石学显微镜观察得出的沥青反射率(R_b)并由此而换算出的镜质体反射率($R_v = 0.78$)也支持这一成熟度判识.

据于荣炳^[13]和王松山等^[14]所界定的其与下伏雾迷山组界限同位素年龄(1.22 和 1.207 Ga), 我们推断我们所研究样品的年龄约为 1.15 Ga.

2 实验

2.1 干酪根的制备

干酪根的分离主要参考 Durand^[15]的方法. HCl 和 HF 不溶矿物未做进一步处理. 分离后的干酪根经溶剂(苯/甲醇: 1/1)抽提一周以获得纯物质. 抽提后干酪根有机碳含量为 20.5%.

2.2 钨离子催化氧化选择性降解

干酪根钨离子催化氧化降解法主要使用修改后的 Boucher^[9]和 Peng 等^[16]的方法. 所用实验器皿和材料的净化见 Peng 等^[17]. 取 NaIO_4 10 g 溶解于 50 mL 二次蒸馏水中, 用二次蒸馏过的 CH_2Cl_2 萃取 3 遍. 依次加入干酪根(0.5 g), $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25 mg), 乙腈(20 mL), CCl_4 (20 mL), 配置成反应混合液. 反应混合液旋转搅拌 24h, 反应混合物由黑色逐步转变为棕黄色, 并有 CO_2 不断溢出. 之后, 将反应残渣过滤除去. 用 5% NaOH 溶液(事先处理同 NaIO_4 溶液)将过滤液 pH 调至 7~9(降解产物羧酸盐化), 然后, 在旋转蒸发器上旋转蒸发干. 加入 10 mL 二次蒸馏水, 并用 5% HCl(事先处理同 NaIO_4 溶液)将产物水溶液调至 pH=5. 将整个溶液

转移至分液漏斗中, 用二次蒸馏过的 CH_2Cl_2 萃取产物 3 遍, 并将萃取液合并. 将合并后的萃取液旋转蒸发至 15 mL 之后, 用无水 Na_2SO_4 干燥. 加入足量 CH_2N_2 的乙醚溶液, 并搅拌 2h, 使其充分反应(甲酯化). 芳香酸酯的获得是反应混合液未经过盐化步骤处理而直接被旋干, 之后, 加入 40 mL 丙酮, 搅拌 0.5 h, 再用足量的 CH_2N_2 的乙醚溶液衍生化处理. 衍生化后的产物经硅胶柱色谱分离获得一元和二元脂肪酸酯或芳香酸酯馏分($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 9/1$ 冲洗). 芳香酸酯馏分随后经薄层色谱(TLC, Merck, 薄层色谱用硅胶 60 G)处理以获得重要的芳香降解产物多羧基苯. 在 GC-FID 实验之前, 加入定量内标 $\text{C}_{24}\text{D}_{50}$. 酯的产率已根据相应酸的重量百分比换算为酸的产率.

实验过程加入平行空白. 空白结果表明实验过程未对实验结果构成影响.

2.3 GC-FID, GC-MS

RICO 降解一二元脂肪酸酯和芳香酸酯定量在装备有冷柱头进样口的 HP6890GC-FID 上进行. 色谱柱为 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 氮气为载气, 升温程序: 起始温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 30 min.

RICO 降解一二元脂肪酸酯、芳香酸酯的组成和分布在装备有冷柱头进样口的 Finnigan Voyager 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS)上进行. 色谱柱为 J&WDB5MS(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 升温程序同 GC-FID. 氮气作载气. 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度 290 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量 70 eV, 电子轰击模式(EI).

2.4 在线热解气相色谱质谱降解

干酪根的在线气相色谱质谱降解在装备有 CDS2000 热解探头的 Finnigan Voyager 型气相色谱质谱联用仪上进行. 热解进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$. 热解程序为: 250 $^{\circ}\text{C}$ 起温, 保留 5 s, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ 的速率升至 700 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 s. 气相色谱升温程序: 35 $^{\circ}\text{C}$ 起温, 保持 5 min, 然后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min. 色谱柱为 CP-Sil 5 CB(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm). 其他质谱条件同上.

3 结果和讨论

3.1 钨离子催化氧化选择性降解

洪水庄干酪根钨离子催化氧化降解产物主要为以下 6 种同系物系列羧酸(图 1 和 2):

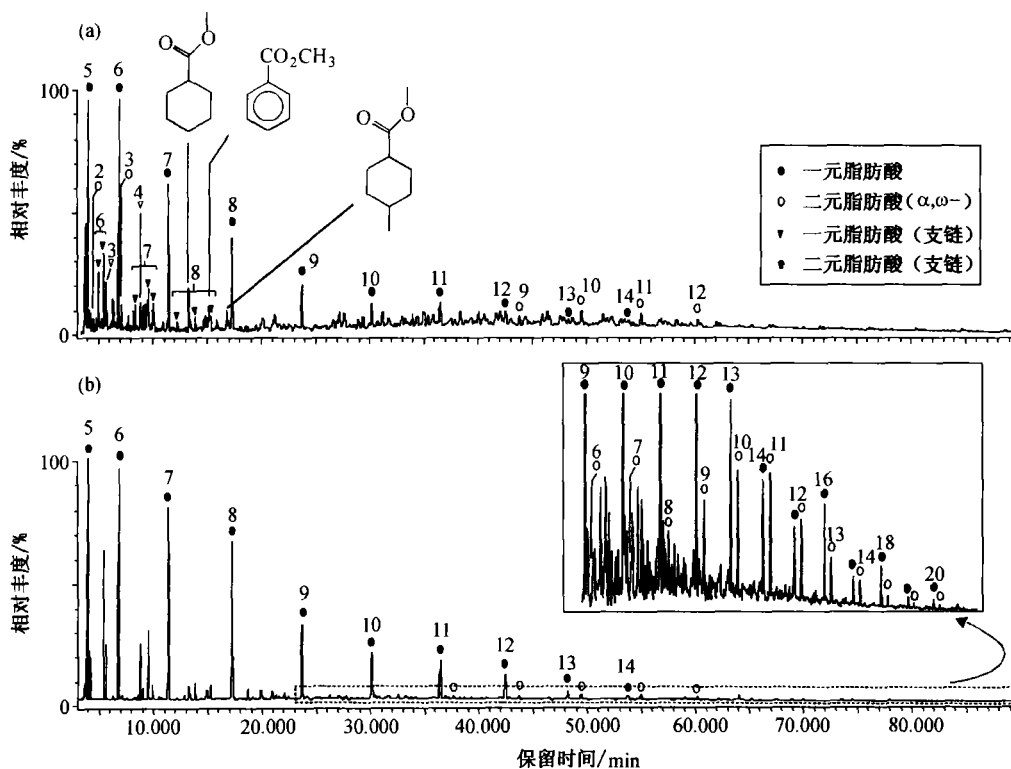


图1 洪水庄组干酪根钨离子催化氧化选择性降解脂肪酸甲酯化产物的组成与分布
(a) 总离子流图(TIC); (b) $m/z = 74$ 质量色谱图; 图中峰上数字指酸部分碳数

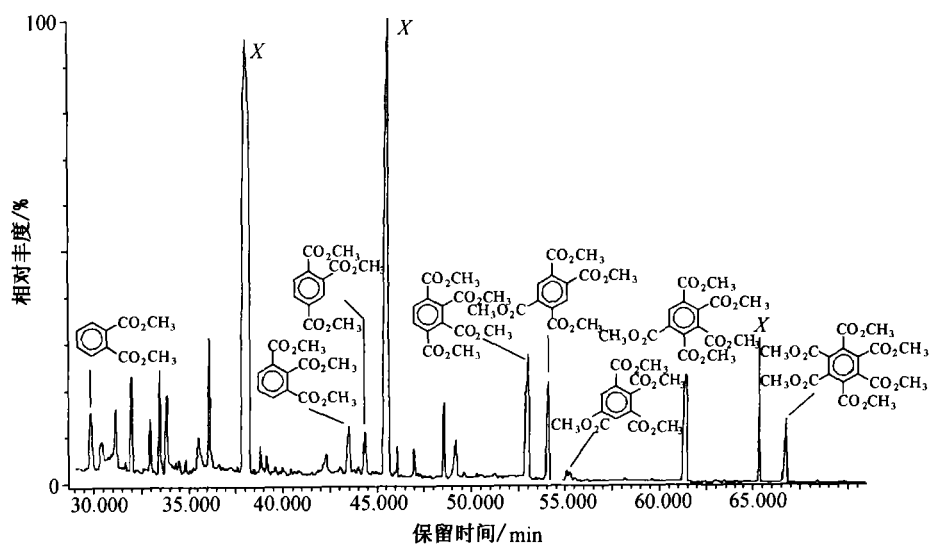


图2 洪水庄组干酪根钨离子催化氧化选择性降解芳香酸甲酯化产物的组成与分布(TIC)
X = 未知化合物

- (1) 一元直链脂肪酸($C_5 \sim C_{19}$), 产率 820.93×10^{-6} .
- (2) 一元支链脂肪酸($C_5 \sim C_{10}$), 产率 411.66×10^{-6} .
- (3) 脂环酸(环己基-甲酸和(4'-甲基)-环己基-甲酸), 产率 75.3×10^{-6} .

- (4) α, ω -二元直链脂肪酸($C_6 \sim C_{16}$), 产率 179.76×10^{-6} .
 - (5) 二元支链脂肪酸($C_3 \sim C_4$), 产率 40.59×10^{-6} .
 - (6) 苯甲酸, 产率 259.88×10^{-6} (2~6个羧基).
- 重要的一元、二元直链脂肪酸、苯甲酸和各类型产物产率分布及分子特征参数总结于图3和表2中。

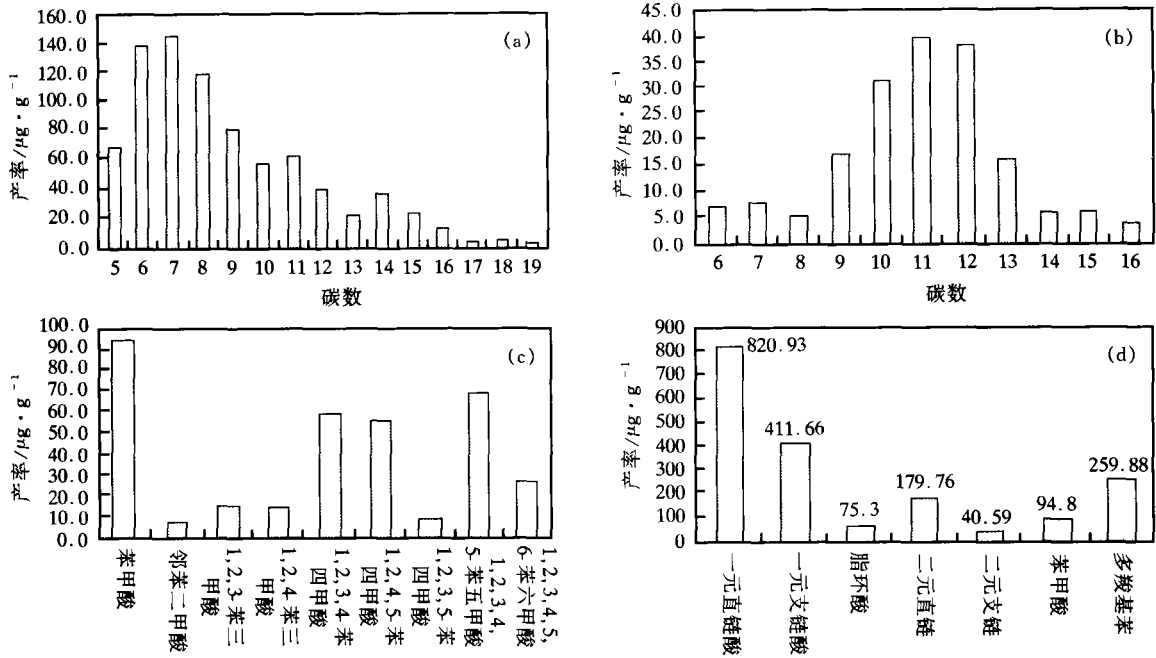


图3 洪水庄组干酪根钨离子催化氧化降解产率分布直方图

(a) 一元直链脂肪酸; (b) α, ω -二元直链脂肪酸; (c) 苯甲酸; (d) 类型产物表2 钨离子催化氧化降解产物分子特征参数¹⁾

MSA ($CPI^{2)}$)	DSA (CPI^{2})	MA/DA	MSA ($\leq C_{15}/T$)/%	DSA ($C_9 \sim C_{13}/T$)/%	ST/BR
1.05	1.01	5.94	89.17	79.16	2.21

1) MSA=一元直链酸; DSA=二元直链酸; MA/DA=一元酸/二元酸; ST/BR=直链/支链; T=总可测碳数范围的产量; C_i =碳数为 i 的脂肪酸产量; 2) CPI : 碳优势指数; $CPI = ((C_7 + C_9 + C_{11} + C_{13} + C_{15}) / (C_8 + C_{10} + C_{12} + C_{14} + C_{16}) + (C_7 + C_9 + C_{11} + C_{13} + C_{15}) / (C_6 + C_8 + C_{10} + C_{12} + C_{14})) / 2$

无论就单个降解产物还是类型化合物,洪水庄组干酪根 RICO 降解产率都低于许多已报道的未成熟干酪根^[8,9,18],表明洪水庄组干酪根相对于已研究的许多干酪根都具有更高的成熟度.在降解产物中,脂肪酸含量占主要部分(图 3(d)),这一特征表明脂肪链是洪水庄组干酪根中有机残余的重要存在形式^[9].几乎所有获得的脂肪酸碳数均小于 20,这一特征不仅从干酪根化学降解的角度证实了 Rock-Eval 热解的结果:洪水庄组干酪根为产气型干酪根,同时也强烈表明洪水庄组沉积有机质具有低等生物起源.与洪水庄组可溶有机质相似^[19],在钨离子催化氧化降解产物中未检测到任何甾烷,而藿烷和类异戊二烯烷烃也仅以微量存在.这一特征几乎可以将这些脂肪酸进一步确定为原核藻类起源.

一元脂肪酸可能是干酪根结构中以酯键连接的烷基或芳碳上末端取代烷基经钨离子催化氧化降解后的产物^[11,20].鉴于洪水庄组干酪根成熟度及氧含量特征,后者可能是这些一元脂肪酸的主要来源.

一元直链脂肪酸($C_5 \sim C_{19}$)是降解产物中最丰富的一类(图 3(d)),这表明脂肪链主要是以末端取代烷基的形式存在于干酪根结构中.此外,这一特征与许多已报道的未成熟干酪根或沥青质的 RICO 降解结果不同:二元脂肪酸占主要部分^[8,9,16,18,21].在未成熟干酪根中,脂肪碳链多以交联的方式存在,且随着热成熟程度的加剧,干酪根主体结构将逐步环化和芳化,交联方式比例也将逐步下降.在 RICO 降解中,来自于芳香单元之间的交联脂肪桥所产生的二元脂肪酸产物(见随后的讨论)产率将下降,苯甲酸产率将增加.因此,这一特征实际也是干酪根已接近成熟的反映.这一现象在自然热变和人工热变干酪根的碱性高锰酸钾氧化产物中已被发现^[22,23].然而,我们观察到苯甲酸在 RICO 降解产物中并非突出(图 3(d)).这可能暗示着洪水庄组干酪根结构中存在大量的烷基苯和烷基萘结构,因为它们的大量出现不会使 RICO 降解产物中苯甲酸的产率大量增加(芳香碳以 CO_2 形式析出),而会使脂

脂肪酸的产率大幅提高^[24]。这一判断同洪水庄组干酪根降解产物分布相符：在苯甲酸产物中，苯甲酸（来自苯基醚结构；见随后讨论）含量最为丰富，这表明至少单苯结构在洪水庄组干酪根结构中是大量存在的。在含量分布上，一元直链脂肪酸表现出从C₇至C₁₉单调递减的趋势（图3(a)）。事实上，一元支链脂肪酸也显示出从C₅至C₁₀单调递减。此外，这些一元脂肪酸未显示出任何奇偶优势（CPI = 1.05）。Peng等^[16]在研究中国某盐湖盆地不成熟原油沥青质（第三系）RICO产物时虽然也观察到了一元脂肪酸的单调递减分布，然而，不同的是，这些来自第三系的不成熟原油沥青质的RICO产物具有更高的碳数分布（C₁~C₃₂）和明显的偶奇优势。由此，这里的一元脂肪酸分布特征可能是洪水庄组干酪根在成熟过程中，碳链变短、奇偶优势逐步消失的结果。然而，正如下文所述：较短的碳链分布重要地还可能是早期地球海洋光合生物主体蓝细菌（cyanobacteria）与显生宙海洋光合生物主体藻类对沉积有机质输入的差异所致。

有2个脂环酸（环己基-甲酸和（4'-甲基）-环己基-甲酸）出现在RICO降解产物中（图1）。这表明少量的环己烷结构出现在洪水庄组干酪根中。随着热演化程度的逐步加剧，干酪根中C-C键的断裂在导致油气不断产生的同时，也将导致干酪根残余中的环化和芳化加剧^[25]。这2个脂环酸的出现可能是这一过程的反映。这也与可溶部分中环己烷系列的出现是一致的^[19]。

二元脂肪酸（C₆~C₁₆）产率较低，且特征地显示出以C₁₀~C₁₂为主的正态分布，此外，无任何偶奇优势（CPI = 1.01）。较低的二元脂肪酸产率及缺乏偶奇优势是干酪根趋向于成熟的标志。二元脂肪酸有可能来自干酪根中连接芳碳单元的脂肪桥氧化，也有可能来自许多带有功能基团的烷基部分的氧化（如醇、醛、羧酸等）。基于与一元脂肪酸同样的理由，洪水庄组干酪根中连接芳碳单元的脂肪桥氧化可能是这些二元脂肪酸的主要来源。近来，对现存藻类中耐生物降解的藻质素（algaenan）及其形成的不成熟干酪根的RICO研究表明二元直链脂肪酸是其降解产物的重要组成部分，且具有以C₂₁，C₂₃，C₂₅等为主峰的特点^[26]。显然，洪水庄组干酪根RICO降解的二元脂肪酸不具有这些特征。这一现象可能表明在地球演化的2个主要阶段（前寒武纪和显生宙），其沉积有机质的物源及其主要结构

是明显不同的。在元古代海洋中，蓝细菌是光合作用的主体（现代海洋中主要为藻类）^[27]，而多种蓝细菌细胞壁及外部壳体产生耐降解的短链脂肪烃链生物聚体PRS，这些物质的选择性保存对元古代干酪根的形成可能具有重要贡献^[28]。因此，在元古代燕山盆地古海洋中广泛分布的蓝细菌所产生的耐降解生物聚体PRS很可能是洪水庄组干酪根中脂肪类物质的主要来源。

在洪水庄组干酪根的RICO降解产物中，除苯甲酸外，还检测到了带有2~6个羧基的苯甲酸（图2）。这些芳香酸化合物主要来自干酪根中多芳单元的氧化。1, 2, 3, 4-和1, 2, 4, 5-苯四甲酸和苯五甲酸含量相对丰富（图3(c)），表明在洪水庄组干酪根中存在较多的蒽（anthracene）、菲（phenanthrene）和苯基菲（phenylphenanthrene）等多环芳核结构^[24,29]。苯六甲酸的出现表明苯并菲（triphenylene）等更为复杂的稠环芳香结构在洪水庄组干酪根中的存在^[24,29]。苯甲酸（benzoic acid）的产生机制不同于多羧基苯。苯甲酸产生于苯基醚的氧化降解^[11]。在脂肪酸降解产物中检测到了相对丰富的苯甲酸（图1），这表明在洪水庄组干酪根中存在着相对较多的醚键链接的芳环结构。

3.2 在线热解气相色谱质谱降解

为进一步研究和验证洪水庄组干酪根的结构和起源，我们用Py-GC-MS的方法研究了洪水庄组干酪根的热降解产物。

洪水庄组干酪根在线热解气相色谱质谱降解可分辨产物主要包括苯、甲苯、C₂~C₇烷基单取代和多取代苯、C₈~C₂₀正构烯烃/烷烃、萘及其烷基衍生物和少量支链烷烃。与RICO及可溶部分相似，降解产物中也未见明确的甾烷、藿烷和类异戊二烯烷烃的出现。洪水庄组干酪根的热解温度较高，在700℃（20s）时，才获得了明显的降解产物。这一点与其具有较高的成熟度是一致的。图4(a)显示了洪水庄组干酪根在热解温度为700℃（20s）时的产物分布。

以苯、烷基苯、萘及其甲基、乙基衍生物为主的芳香化合物是可分辨热解产物中最主要的部分（约占70%以上），广泛析出于正构烯烃/烷烃对之间（图4(a)）。这些烷基苯是干酪根大分子中单芳结构的取代烷基链在热解条件下的β-, γ-, δ-均裂的产物^[6]。相似地，萘及其甲基乙基衍生物可能起源于干酪根中的烷基二芳结构（萘）。这些单芳和二芳

产物的高含量不仅支持了多方资料对洪水庄组干酪根成熟度的判识,同时也证实了 RICO 降解中有关洪水庄组干酪根结构中存在大量单芳和二芳结构的判断。

图 4(b) m/z 55 + 57 显示了热解产物中可测定的 $C_8 \sim C_{20}$ 正构烯烃/烷烃的分布特征。显生宙干酪根热解产物中正构烯烃/烷烃系列通常被认为主要来自选择性保存于干酪根中的藻类耐降解脂肪类大分子物质藻质素^[30,31]。然而,由现存藻质素及其构成的干酪根的 Py-GC-MS 热解所产生的正构烯烃

/烷烃系列通常碳数范围在 20 以上,这与洪水庄组干酪根的情况明显不同。因此,不能简单地将这里检测到的低碳数正构烯烃/烷烃归结为藻质素起源。如前所述,洪水庄组干酪根热降解产物中 $C_8 \sim C_{20}$ 正构烯烃/烷烃系列的出现可能仍旧表明元古宙海洋中光合作用主体蓝细菌所产生的耐降解短链生物聚体物质 PRS 对干酪根的输出。至于其较低的含量(约占总可分辨化合物的 25%),可能是其在后生作用过程中脂肪链在热力作用下发生环化和芳化的结果。

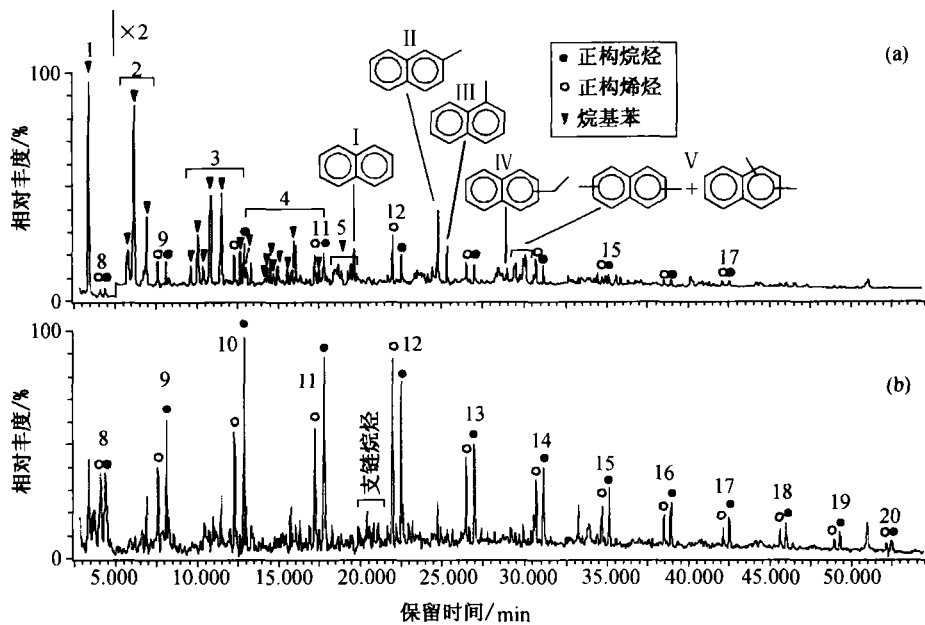


图 4 洪水庄组干酪根 Py-GC-MS 降解产物的组成与分布

(a) 总离子流图(TIC); (b) m/z 55 + 57 质量色谱图; 图中峰上数字指正构烷烃/烯烃及对烷基苯取代烷基的碳数

4 结论

(1) 基本地球化学数据和干酪根 RICO 和 Py-GC-MS 降解产物的组成与分布特征显示洪水庄组干酪根是以产气为主的假 III 型干酪根,其已接近成熟。

(2) 干酪根 RICO 和 Py-GC-MS 降解产物的组成与分布特征显示:(i) 烷基苯和烷基萘是洪水庄组干酪根中主要的芳香结构单元。此外,葱、菲、苯基菲以及苯并菲等更为复杂的稠环芳香结构也在洪水庄组干酪根中以相当的含量出现。各芳香结构单元相对含量顺序为:苯、萘 > 葱、菲 > 苯基菲 > 苯并菲等复杂稠环。(ii) 脂肪链是洪水庄组干酪根结构中的主要脂肪单元,环状结构(主要为环己烷结构)以少量存在。脂肪链碳数通常小于 20,且主

要以芳香单元的末端取代烷基的形式存在于干酪根结构中。

(3) 洪水庄组干酪根 RICO 和 Py-GC-MS 降解产物的组成与分布特征显示了洪水庄组沉积有机质应主要起源于原核藻类生物。元古宙海洋中光合作用的主体蓝细菌所产生的耐降解生物聚体 PRS 对洪水庄组干酪根的形成可能具有重要贡献。更为重要的是,这些特征与现存藻质素及其构成的显生宙干酪根降解产物的明显不同说明在地球历史演化的 2 个主要阶段,海洋中光合作用的生物主体及其对沉积有机质的输入在成分和分子结构上可能存在重要差异。

参 考 文 献

- 1 Durand B, et al. Elemental analysis of kerogen (C, H, O, N, S,

- Fe). In: Durand B ed. Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Editions Technip, 1980. 133
- 2 Teichmüller M. Organic petrology of source rocks, history and state of the art. In: Leythaeuser D, et al. eds. Advances in Organic Geochemistry 1985. Oxford: Pergamon Press, 1986. 581
- 3 Kister J, et al. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-i.r. spectroscopy. Fuel, 1990, 69: 1356
- 4 Qin K Z. Kerogen carbon aromaticity — its determination and significance. Journal of Southeast Asian Earth Science, 1991, 5: 81
- 5 Horsfield B. Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 891
- 6 Hartgers W A, et al. Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58: 1759
- 7 Gelin F, et al. Variations in origin and composition of kerogen constituents as revealed by analytical pyrolysis of immature kerogens before and after desulphurization. Organic Geochemistry, 1996, 24: 705
- 8 Boucher R J, et al. Molecular characterisation of kerogen from the Kimmeridge clay formation by mild selective chemical degradation and solid state ^{13}C -NMR. Organic Geochemistry, 1990, 16: 951
- 9 Boucher R J, et al. Molecular characterisation of kerogens by mild selective chemical degradation ruthenium tetroxide oxidation. Fuel, 1991, 70: 695
- 10 Schaeffer-Reiss C, et al. Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Vena del Gesso (Italy). Organic Geochemistry, 1998, 29: 1857
- 11 Lilsley W H, et al. The reactivity of ruthenium tetroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds. Fuel, 1986, 65: 1216
- 12 刘德汉, 等. 高演化碳酸盐岩的地球化学特征及非常规评价方法的探讨. 天然气工业, 1994, 14(增刊): 62
- 13 于荣炳, 等. 燕山地区晚前寒武纪同位素地质年代学的研究. 天津地质矿产研究所所刊, 1984, 11: 1
- 14 王松山, 等. 蓟县剖面杨庄组和雾迷山组形成年龄的研究. 地质科学, 1995, 30(2): 166
- 15 Durand B, et al. The isolation of kerogen. In: Durand B ed. Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Paris: Editions Technip, 1980. 98
- 16 Peng P A, et al. Ruthenium-ions-catalyzed oxidation of an immature asphaltene: Structural features and biomarker distribution. Energy & Fuels, 1999, 13: 266
- 17 Peng P A, et al. Biological markers in 1.7 billion year old rock from the Tuanshanzi Formation, Jixian strata section, North China. Organic Geochemistry, 1998, 29: 1321
- 18 Kribbi A, et al. Structural study of the Moroccan Timahdit (Y-layer) oil shale kerogen using chemical degradations. Fuel, 2001, 80: 681
- 19 李超, 等. 蓟县剖面元古代沉积物(1.9-0.85 Ga)中的生物标志化合物特征. 地学前缘, 2001, 8(4): 453
- 20 Reiss C, et al. New structural information on Messel shale kerogen based on selective chemical degradation. In: Øygard K ed. Organic Geochemistry. Oslo: F. Høgttrykk, 1993. 500
- 21 Peng P A. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. Energy & Fuels, 1999, 13: 248
- 22 Ishiwatari R, et al. Algal lipids as a possible contributor to the polymethylene chains in kerogen. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46: 1459
- 23 Ishiwatari R, et al. Alkaline permanganate oxidation of kerogen from Cretaceous black shales thermally altered by diabase intrusions and laboratory simulations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49: 1825
- 24 Strausz O P, et al. Structural features of Boscan and Duri asphaltenes. Energy & Fuels, 1999, 13: 228
- 25 Behar F, et al. Chemical modeling of kerogens. Organic Geochemistry, 1987, 11(1): 15
- 26 Blokker P, et al. A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2055
- 27 Logan G A, et al. An isotopic biogeochemical study of Neoproterozoic and Early Cambrian sediments from the Centralian Superbasin, Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61: 5391
- 28 Chalansonnet S, et al. Cyanobacterial resistant biopolymers. Geochemical implications of the properties of *Schizothrox* sp. Resistant material. Organic Geochemistry, 1988, 13: 1003
- 29 Mojelsky T W, et al. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes. Energy & Fuels, 1992, 6(1): 83
- 30 de Leeuw J W, et al. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. In: Engel M H, et al. eds. Organic Geochemistry. Principles and Application. New York: Plenum Press, 1993. 23
- 31 Gelin F, et al. Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy): III. Stratigraphic changes in the molecular structure of kerogen in a single marl bed as revealed by flash pyrolysis. Organic Geochemistry, 1995, 23(6): 555