中国科学：地球科学 SCIENTIA SINICA Terrae 2026 年 第 56 卷 第 2 期： 680–699
论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

不同含水条件下蒙脱石对有机质高温催化的控制机理及油气地质意义

赵晓阳，远光辉*，操应长*，郝芳，刘可禹，靳子濠，傅筱涵，邵福林

中国石油大学(华东)深层油气全国重点实验室，青岛 266580
* 通讯作者，E-mail：yuan.guanghui@upc.edu.cn(远光辉)，caoych@upc.edu.cn(操应长)

2025-05-10收稿，2025-10-19修回，2025-11-05接受，2026-01-13网络版发表
国家自然科学基金项目(42488101、42222208)、山东省重点研发计划项目(2024CXPT076)和深地国家科技重大专项项目(2024ZD1001002)资助

摘要 黏土矿物催化有机质生烃对油气生成演化起着重要作用。蒙脱石(MT)加热易于脱水，但目前对不同脱水程度的MT催化有机质热裂解的机制认识仍不清楚，且外源水对MT催化效率的抑制机制也仍存在争议。本研究通过设计开展不同脱水程度MT(150 ℃脱水蒙脱石-150 ℃ MT、250 ℃脱水蒙脱石-250 ℃ MT)、正常MT、MT+水、MT+含盐酸溶液等多种无机组合与十八烷酸(OA)反应的系列热模拟实验(340 ℃、10天)，结合反应物演化特征(XRD/FTIR/SSNMR/SEM)、不同温度下矿物固体酸位变化特征(NH_3-TPD/FTIR)与产物定量解析(GC/GC-MS)，系统分析了矿物水和外源水对有机质裂解路径的差异化调控机制。结果表明：黏土矿物水通过调控固体酸位点类型(B酸、L酸)和数量显著影响反应路径，外源水阻碍有机质与固体酸位的直接接触而抑制催化作用。与未处理MT相比，150 ℃ MT-OA体系因剩余少量层间水，极化效应强，增加B酸位点，显著增强碳正离子机制，提升异构烷烃产率；而250 ℃ MT-OA体系矿物层间水基本完全脱除，B酸较少且层内L酸位点暴露，促进脱羧并生成更多CO_2；与加入外源水体系相比，加入盐酸溶液提供额外液态H^+不能增强碳正离子机制，这表明碳正离子机制是与固体酸位点关联的质子引发的，MT等黏土矿物对有机质裂解催化的本质是界面化学反应，需要矿物和有机质直接接触才能进行，外源水的加入通过阻隔MT与OA接触，显著降低其催化效率。本研究揭示了不同含水条件下MT催化有机质热裂解的控制机理，深化了我们对沉积盆地内烃源岩热演化过程中烃类生成机制的认识。

关键词 蒙脱石，十八烷酸，热解实验，固体酸位，烃类，水

1 引言

蒙脱石(MT)是沉积盆地富有机质页岩中重要的黏土矿物，作为天然矿物催化剂，其对沉积岩埋藏热演化过程中有机质的热解和油气生成具有重要影响(Galwey，1972；Johns，1979；Heller-Kallai等，1984；Pan等，2010)。过去几十年中，通过对不同类型的有机质(干酪根、有机酸、烷烃、原油)与MT组合，以及MT-有机质不同混合体系(机械混合、有机质插层)的热分解过程做了详细的研究(Horsfield和Douglas，1980；Tannenbaum和Kaplan，1985；Lei等，1997；Yuan等，2013；Bu等，2017；Yuan等，2022)，对MT催化有机质热裂解生烃的机制和途径的认识取得了很多进展(Johns和Shimoyama，1972；Foscolos和Powell，1979；Sieskind等，1979；Goldstein，1983；Pan等，2008；Du等，2021a)。MT通过其层状结构和固体酸性位点(Brønsted酸和Lewis酸)，促进碳正离子机制的发生和异构烷烃的生成，显著影响有机质的热解过程(Johns，1979；Yuan等，2013；Hu等，2014；Bu等，2017)；另外，黏土层间水通过层间放大效应，显著增强水的极化能力，促进有机质裂解(Yuan等，2013；Bu等，2017)。

MT是富水层状硅酸盐矿物，但其吸附水和层间水在

中文引用格式：赵晓阳, 远光辉, 操应长, 郝芳, 刘可禹, 靳子濠, 傅筱涵, 邵福林. 2026. 不同含水条件下蒙脱石对有机质高温催化的控制机理及油气地质意义. 中国科学: 地球科学, 56(2): 680–699, doi: 10.1360/SSTe-2025-0132
英文引用格式：Zhao X, Yuan G, Cao Y, Hao F, Liu K, Jin Z, Fu X, Shao F. 2026. Mechanisms of montmorillonite-mediated high-temperature catalysis of organic matter under variable hydration states and implications for petroleum geology. Science China Earth Sciences, 69(2): 660–678, https://doi.org/10.1007/s11430-025-1754-y

© 2026《中国科学》杂志社

150–250 ℃时已大部分脱出(Derkowski和Kuligiewicz，2022)。前期很多的MT+有机质的干燥热模拟试验，通常是在330–360 ℃的高温下进行(Tannenbaum和Kaplan，1985；Bu等，2017)，这种条件下，高温体系已由常温下的“MT+有机质”体系演变成“半脱水MT+有机质+弥漫水”体系，这给我们判断有机质加速分解是由MT的酸性位点、弥漫态水的催化作用，还是二者共同作用所致，带来了干扰。另外，页岩中通常含有一些孔隙水，其对MT的催化效应有着重要影响(Jurg和Eisma，1964；Goldstein，1983；Hoering，1984；Tannenbaum和Kaplan，1985；Seewald，2003；He等，2018)。前人在探究孔隙水对MT催化有机质裂解的影响时，往往利用MT-有机质-外源水的反应体系来进行实验。如Goldstein(1983)和Pan等(2008)等在MT和干酪根混合物的热解实验中加入不同量去离子水来探究孔隙水对干酪根裂解的影响，发现随着体系中含水量上升，MT催化速率受到抑制(Goldstein，1983；Pan等，2008)。前人将这种抑制归因于大量孔隙水减弱了MT层间极化效应，减少了MT中B酸酸位(Fripiat和Cruz-Cumplido，1974；Johns，1979)。但实际上，在含水条件下，水可能阻碍矿物酸位与有机质的直接接触，导致矿物表面固体酸位点不能对有机质发挥作用(Okuhara，2002；Kitanosono等，2018)，也是降低黏土催化效应的潜在原因。

为了明确高温干燥条件下MT-有机质混合体系中有机质加速裂解机制，我们制备了不同脱水程度的蒙脱石(150 ℃脱水蒙脱石-150 ℃ MT、250 ℃脱水蒙脱石-250 ℃ MT)与十八烷酸(OA)混合，在黄金管系统中进行无水热解实验，基于对热解产物的组分类型、产率定量等综合分析，明确MT表面固体酸位和体系中的弥漫水对有机质反应路径的调控作用。另外，为了进一步探究高含量孔隙水对MT催化效率的抑制机理，我们在MT-有机质反应体系中加入不同量的去离子水或者盐酸溶液，开展黄金管系统中的高温热模拟实验，对比不同实验条件下反应物演化，以及热解产物种类、产率特征，探讨外源水影响MT催化有机质裂解效率的机制。本次研究的目标是：(1) 分析不同含水体系中矿物演化特征及有机质裂解机制；(2) 明确不同类型水对有机质裂解路径的控制，建立不同含水条件下黏土矿物催化有机质裂解的模式。

2 实验方法

2.1 样品准备

脂肪酸是烃源岩中最常出现的天然有机物质之一(Vandenbroucke和Largeau，2007)。脂肪酸的脱羧作用以及裂解是石油生成的重要过程，在有机化合物中，OA是自然界最丰富的脂肪酸之一(Schulten等，1996；Zhu等，2016)，故选择OA作为实验中的有机质反应物。OA在麦克林公司购买，纯度>99.5%，无需进一步提纯。

本实验所用MT为钙基蒙脱石，购自阿拉丁公司，纯度为99.1%，杂质为无法分离的细小石英。其化学结构式为$Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\cdot 4H_2O$，阳离子交换量为128.44 cmol(+) kg^{-1}(1 cmol=0.01 mol)，伊利石(IT)亦购自阿拉丁公司，纯度为99.5%。实验前，取干净的500 mL烧杯，将其放置在500 ℃的马弗炉中加热8小时去除杂质(排除有机物影响)，分别取10 g在环境温度、湿度条件下(温度25 ℃、湿度55%)保存的MT，将其平铺在烧杯底部。在250 ℃条件下，MT脱水主要经历两个阶段，在100–150 ℃ MT表面和层间的以氢键为主的吸附水会逐渐脱离，在150–250 ℃，层间与阳离子结合的层间水大部分脱去(Grim，1968；王大志等，1987；Emmerich等，2001)。在烘箱中将MT分别以150和250 ℃加热12小时(2小时搅拌一次)以确保得到脱去吸附水的MT(150 ℃ MT)和基本完全脱水的MT(250 ℃ MT，剩余极少量层间水和结构水)。烘干后的MT对水具有强烈的复吸能力(Bérend等，1995；Wang等，2020)，为了避免MT复吸空气中的水分，将加热后的MT迅速转移至充满氩气的手套密封箱中(密封手套箱中的湿度<5%)，天平称重表明，150 ℃ MT脱水后质量为8.52 g，250 ℃ MT条件下脱水后质量为8.12 g，达到脱水要求。

实验用水为电阻率大于18.21 MΩ cm的去离子水，取自Millli-Q IQ7000超纯水净化系统，并经过二次沸腾处理排除水中溶解的气体。由于MT的固体酸性受多种因素共同影响，包括层间离子类型、结构电荷数量、脱水状态等，前人研究报道340 ℃下MT B酸位点的含量约为0.5 mmol g^{-1}(Liu等，2011；Liu D等，2013；Bu等，2017；Du等，2021b)，本实验采用NH_3-TPD和FTIR方法测定，结果显示室温下MT B酸位点含量约为0.50 mmol g^{-1}，而在340 ℃条件下则降至0.27 mmol g^{-1}(网络版附表S3)，这种差异可能与MT样品的来源、层间离子组成、处理工艺及实验条件等有关。为避免在加入外源水后稀释B酸位点所能提供的H^+浓度，实验中采用国药集团生产的浓盐酸(36%–38%)，并用去离子水分别稀释至0.5和1.0 mmol g^{-1}，以确保体系中H^+的供给充足。

2.2 实验体系

反应物主要为基本完全脱水MT(250 ℃ MT)、脱吸

附水MT(150 ℃ MT)、55%湿度条件下保存的MT和IT，OA和去离子水，以及酸量为0.5 mmol g^{-1}(HCl)和1.0 mmol g^{-1}(2HCl)的盐酸。实验分为不同体系：(1) 为OA在无水和有水条件下的热分解反应，作为实验的对照组；(2) 为不同脱水程度的MT/IT与OA热分解实验；(3) 为加入外源水或盐酸溶液的MT/IT与OA的热分解实验。加入外源水的量以55%湿度条件下保存的MT完全脱水时失去的黏土矿物水的量(W)作为基础，其中加入盐酸的量为两倍脱去的黏土矿物水(2W)。在黄金管中开展340 ℃高温条件，为期10天的热模拟实验，以获得详细的反应物和生成物的数据。为便于产物的收集与分析，实验中矿物和有机质的用量均为100 mg，外源水或盐酸溶液的量为18.8–56.4 mg。一共进行12组实验，每组实验进行两组平行实验，具体实验组别如表1所示。

2.3　热模拟实验

2.3.1　黄金管系统实验

使用外径6 mm、壁厚为0.25 mm、长6 cm的黄金管作为反应容器，将黄金管置于搪瓷器皿中，在马弗炉中以800 ℃加热1小时去除可能残留的有机质。加热完成后取出，冷却至室温后用平口钳将一端捏扁，用氩弧焊将端口焊封。黏土矿物和OA均量取100 mg，放置在烧杯中连续搅拌20分钟，使其充分均匀混合。对于250 ℃ MT和150 ℃ MT加热脱水后立即在充满氩气的密封手套箱中与OA混合，防止吸收空气中的水分。将均匀混合的矿物-OA加入黄金管，含水条件的实验用移液枪加入18.8–56.4 mg的去离子水或盐酸溶液，具体数据如表1所示。脱水MT体系样品装样同样在充满氩气的密封手套箱中进行，以保持无水环境，装样完成后将另一端口捏扁后拿出，等待焊封。将黄金管置于氩气室的管架中，向氩气室中加入0–5 ℃的冷水，确保水位高于管内药品，持续向氩气室中通入氩气10分钟以上，以保持惰性气氛。对于非脱水样品，将黄金管高于水面的一端夹扁，随后用氩弧焊焊封，此过程保证持续通入氩气，可确保尽量减少与空气中氧气和水汽的接触。为了验证黄金管的密封性，在500 mL烧杯中加入80 ℃以上的热水200 mL，将焊封好的黄金管置于烧杯中，观察有无气泡冒出进行检漏。每个实验体系分别设置一组平行实验进行对照，避免实验过程偶然因素影响。

表 1　340 ℃、10天热模拟条件下各实验体系反应物特征[a)]

实验体系	组	样品	反应物(mg)							
			OA	去离子水	250 ℃ MT	150 ℃ MT	MT	IT	HCl	2HCl
对照体系	Ⅰ	十八烷酸（OA）	100.19	/	/	/	/	/	/	/
	Ⅱ	十八烷酸-水（OA-W）	100.13	18.89	/	/	/	/	/	/
无水体系	Ⅲ	250 ℃蒙脱石-十八烷酸（250 ℃ MT-OA）	99.82	/	100.2	/	/	/	/	/
	Ⅳ	150 ℃蒙脱石-十八烷酸（150 ℃ MT-OA）	100.41	/	/	99.86	/	/	/	/
	Ⅴ	蒙脱石-十八烷酸（MT-OA）	100.32	/	/	/	100.39	/	/	/
	Ⅵ	伊利石-十八烷酸（IT-OA）	100.02	/	/	/	/	99.76	/	/
含水体系	Ⅶ	蒙脱石-十八烷酸-水（MT-OA-W）	100.51	18.68	/	/	100.15	/	/	/
	Ⅷ	蒙脱石-十八烷酸-2倍水（MT-OA-2W）	100.07	38.92	/	/	100.03	/	/	/
	Ⅸ	蒙脱石-十八烷酸-3倍水（MT-OA-3W）	99.93	57.16	/	/	99.93	/	/	/
	Ⅹ	蒙脱石-十八烷酸-盐酸溶液（MT-OA-W_{HCl}）	100.06	/	/	/	99.8	/	38.56	/
	Ⅺ	蒙脱石-十八烷酸-2倍浓度盐酸溶液（MT-OA-W_{2HCl}）	100.65	/	/	/	100.26	/	/	38.65
	Ⅻ	伊利石-十八烷酸-水（IT-OA-W）	99.53	18.87	/	/	/	99.75	/	/

a) 反应物的质量是两组平行实验的平均数据

将黄金管装入铁质反应釜中，反应釜装满水且保证釜内无空隙，在加热过程中水受热膨胀可给黄金管提供围压，防止黄金管内压增强导致金管泄漏。将反应釜置于马弗炉中加热，升温为每分钟升高2 ℃，直至预设温度340±1 ℃，保持该温度240小时，加热期间将反应釜位置互调，确保加热均匀。加热完毕后取出，在10分钟之内用冷水将反应釜降温至室温，取出黄金管并对黄金管进行称重，称量加热前后的重量，确保在加热过程中金管无泄漏。

2.3.2 气体、液体、矿物收集方法

将热反应后的金管取出，放置在具备穿刺功能的真空容器中，在容器上连接测压器，将容器抽真空，直至内压P_1小于5 kPa，然后刺破金管，静置3分钟等待气体完全充满容器(测压器示数不再有明显变化)，记录下此时测压器示数P_2，之后打开阀门，将容器内的气体导入已抽过真空的集气瓶中等待检测。基于理想气体方程$Pv=nRT$算出气体总物质的量。用液氮冷冻法将每个金管中的轻烃收集到装有3 mL二氯甲烷的色谱瓶中，然后将金管迅速放入色谱瓶中密封。用超声波处理5分钟，让色谱瓶静置72小时，直至二氯甲烷溶液清澈，矿物沉淀在色谱瓶底部。随后，使用移液枪将上层清液转移至新的色谱瓶中进行液态烃检测。剩余的矿物及少量残留液体放置常温常压条件下(25 ℃，湿度40%)自然风干，后续对矿物进行检测。

2.3.3 气体、液体生成物及矿物的检测

气体检测是布鲁克450-GC仪器进行，该仪器配备3种检测器：用于碳氢化合物分析的火焰离子化检测器(FID，以氮气为载气)、用于氢气分析的热导检测器(TCD，以氮气为载气)，以及用于其他无机气体分析的第二个热导检测器(TCD，以氦气为载气)。采集到的气体经进样后进入色谱系统，柱温箱初始温度设定为50 ℃，保持11分钟；随后以8 ℃ min^{-1}的速率升温至190 ℃，并恒温2分钟。无机气体的分析在90 ℃条件下进行。气体产率(G)按式(1)计算，经外标气校准验证，相对误差小于0.5%。

$$G=\frac{n\cdot W\cdot R\cdot 1000}{M} \tag{1}$$

其中，G：气体产率，单位为mL g^{-1}；n：气体的总物质的量，单位为mol；W：该种气体占总气体的百分比(%)；R：标准状态下1 mol气体的体积(22.4 L)；M：反应物的质量，单位为mg。

液态烃的分析采用Agilent 8890-5977C型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)，配备内径为0.32 mm、膜厚0.25 μm的HP-5色谱柱(柱长30 m)，载气为氦气。为测定液态烃产率，实验中使用氘代正二十四烷(n-$C_{24}D_{50}$)作为内标，将其配制成3 mL溶液(溶剂为4 mL正己烷)，通过微量进样器向2 mL预先测量的液态烃中加入50 μL内标液。分析时，取1 mL澄清溶液注入仪器。色谱柱初始温度设定为40 ℃，保持5分钟；随后以4 ℃ min^{-1}的速率升温至290 ℃，并恒温15分钟。温度控制误差为±0.1 ℃，检测限为±0.1 ng mL^{-1}。

粉末X射线衍射(XRD)分析采用Ultima IV型衍射仪进行，配置Ni滤光片和Cu Kα辐射源(工作条件为40 kV、40 mA)，测量精度为±0.01° 2θ。傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析采用Thermo Fisher IS50光谱仪，采用KBr压片法制样。具体方法为将1 mg样品粉末与100 mg KBr混匀后压片，在室温、相对湿度约30%的条件下进行测定。每个样品扫描32次，分辨率4 cm^{-1}，基线校正使用EZ OMNIC 软件完成。

为观察黏土矿物晶体形貌的变化，采用Zeiss Crossbeam 550型扫描电子显微镜(SEM)进行分析，配备Bruker X Flasher 430-M能谱仪(EDS)。电子束分辨率为1 nm，EDS系统可对直径最小为1 μm的区域进行元素分析。

为研究MT的转化特征，采用Bruker ADVANCE III 400 WB型固体核磁共振波谱仪(SSNMR)对MT及其反应残渣进行了核磁分析。^{27}Al核磁实验采用单脉冲方式，脉冲宽度为2.5 μs，脉冲角度为90°，以硫酸铝钾十二水合物[$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$]为化学位移参考物(共振频率为104.26 MHz)。^{29}Si核磁实验同样采用单脉冲方式，脉冲宽度为3 μs，脉冲角度为90°，以高岭石为化学位移参考物(共振频率为79.48 MHz)。

2.4 固体酸测试方法

为了探究MT在不同温度下固体酸位的变化特征，采用Micromeritics Autochem Ⅲ 2930型程序升温化学吸附分析仪对MT进行NH_3-TPD分析，测定其固体酸总量。以氨气(NH_3)为探针分子，定量检测固体酸位点的总量与强度(附图S1)。实验流程如下：称取100 mg MT样品置于反应管中，以10 ℃ min^{-1}的速率从室温程序分别升温到150、250、340 ℃(对应150 ℃ MT、250 ℃ MT、340 ℃ MT)，每个温度条件下干燥预处理5个小时。随后用氦气(30–50 mL min^{-1})吹扫1小时，确保样品完全干燥，未进行干燥脱水的MT作为对照组。冷却至50 ℃后通入10% NH_3/He混合气，吸附2小时至样品达到吸附饱和。之后切换为He气流(30–50 mL min^{-1})吹扫1小时，以

去除矿物表面弱物理吸附的NH_3。最终在He氛围下以10 ℃ min^{-1}的升温速率升至600 ℃，并用TCD检测NH_3脱附信号。解吸NH_3的量采用反滴定法(back titration)测定：以0.01 mol L^{-1}的HCl溶液作为NH_3的吸收剂，0.01 mol L^{-1}的NaOH作为滴定剂，1%溴甲酚绿乙醇溶液与2%甲基红乙醇溶液(体积比3:1)作为混合指示剂。

固体酸类型的判别采用Bruker INVENIO-S.Harrick原位红外仪进行(附图S2，附表S2)。分别对未脱水以及在150、250、340 ℃真空条件下加热脱水5小时的MT样品进行预处理，冷却至室温后通入NH_3至吸附饱和，不吸附氨气的MT作为对照组。随后在120 ℃真空条件下加热样品1小时，以去除物理吸附的NH_3。最终，将1 mg处理后样品与100 mg KBr混匀压片进行红外测试，扫描64次，分辨率为4 cm^{-1}。

3　实验结果

3.1　黏土矿物变化特征

实验前矿物和反应后固体剩余物的SEM图像特征如图1所示，反应前的MT和IT形态规则，没有明显的结构变化，MT多呈不规则椭球状，矿物直径在10 μm左右(图1a)。IT呈鳞片状紧密分布，单个矿物直径在2 μm左右(图1b)。反应后IT的形态没有发生明显变化(图1f、1l)，但MT随着实验条件改变，呈现出不一样的变化特征。最明显的特征是MT表面析出规则球状石英晶体(图1c–1e、1g–1k)，直径0.1–2 μm，表面光滑，与MT局部反应沉淀过程伴生。随着实验VII-IX体系中含水量递增，MT矿物颗粒逐渐出现凹坑，从椭球体逐渐向窝状转变(图1g–1i)。250 ℃ MT-OA和150 ℃ MT-OA体系中MT表面未见明显形貌破坏，但表面有大小不均一的椭球状微晶石英晶体(<0.5 μm)析出，MT整体形态较为完好(图1c、1d)；MT-OA体系中MT颗粒表面可见明显凹坑和不规则孔洞，同时微晶石英附着在MT表面(图1e)；外源水量继续增加从MT-OA-W–MT-OA-3W体系MT表面破碎化和片状剥离现象加剧，局部微晶石英颗粒增大至2 μm(图1g–1i)。加入盐酸体系的矿物形态变化更加剧烈，表面凹凸破碎，同时矿物边缘也有石英晶体析出，且数量更多，大小在1 μm左右，也可见微晶石英球呈现聚合状，直径可达2 μm(图1j、1k)。矿物整体虽然经历了不同程度的结构调整和形貌变化，但MT整体形态没发生大的改变，并未发生大规模的溶塌现象。

黏土矿物及反应后的固体剩余物X射线衍射图像如图2所示，反应前正常环境下的MT(001)特征衍射峰大约出现在2θ=5.7°的位置，d_{001}值为15.4 Å(1 Å=0.1 nm)(图2a1)，与前人的研究一致(宫宝安和齐少梅，1995；Ferrage等，2007；Ritz等，2016)。反应后的固体物质除了两个脱水MT体系之外，所有的固体反应剩余物基本上都显示了MT或IT的(001)特征衍射峰(图2a4–2a9、2b2、2b3)；250 ℃ MT-OA和150 ℃ MT-OA的固体反应剩余物的d_{001}值为9.8和12.24 Å(图2a2、2a3)，与前人研究的MT完全脱水和脱去吸附水时d_{001}值一致(Martin-Vivaldi等，1963；王大志等，1987；Bérend等，1995)。在2θ=5.2°位置处，脱水MT体系固体剩余物中显示出有机物的衍射峰(图2a2、2a3)，主要对应于热解反应后新生成的复杂有机质残留。此外，在反应后，固体剩余物中的MT并没有表现出有机质的插层作用，即d_{001}>15.4 Å(Theng等，1986；宫宝安和齐少梅，1995；Liu H等，2013)。IT的001特征衍射峰位置大约出现在2θ=8.7°的位置d_{001}值为10.1 Å(图2b1)，IT反应后的固体除了有OA的特征峰之外与反应前的IT XRD图像几乎一致(图2b2、2b3)，也表示IT结构没有发生变化。对于所有反应后的固体残余物，大约在2θ=20°时出现特征非基底峰(02、11)，表示反应过后，并没有破坏MT和IT的层状结构(图2a2–2a9、2b2、2b3)。

黏土矿物及反应后的固体剩余物FTIR图像如图3所示，其主要振动峰归属见表2，参考了相关文献(Madejová和Komadel，2001；Andjelkovic等，2006；Pálková等，2010；Yuan等，2013；Bu等，2017)。尽管所有反应后的固体剩余物都表现出了黏土矿物和有机质综合影响的特征，但其具体表现又有所不同。例如在3432 cm^{-1}波段除了250 ℃ MT-OA和150 ℃ MT-OA外都表现出强峰的特征，该峰对应于黏土矿物中吸附水及层间水的O–H伸缩振动(图3b1–3b6)；1635 cm^{-1}的峰是由于MT矿物水中的H–O–H振动引起的，除了在250 ℃ MT-OA和150 ℃ MT-OA中明显减弱或缺失外，其余反应体系中均较明显(图3b1–3b6)，这表明这两个体系在反应后未重新吸附大气中的水分，这与XRD的特征对应(图2a2、2a3)。IT参与反应后，固体剩余物在3432 cm^{-1}波段几乎没有峰特征(图3b7、3b8)，与实验前原样一致，表明其经高温处理前后结合水能力均较弱。这与IT缺少层间可水化的阳离子有关，导致其结合水能力远低于MT(Sato等，1996)。1706 cm^{-1}波段归因于非离子化的羧基的C=O伸缩振动(Katti等，2006；Liu H等，2013)，在本次实验中主要是未被完全反应的OA产生的，但在250 ℃ MT-OA和150 ℃ MT-OA中几乎不可见此波段，表明该体系中OA裂解反应较为充分，较少残余(图3b1、3b2)。

图4为反应前MT和不同MT-OA体系反应后固体残余物的固体核磁共振波谱图，^{29}Si谱中在−92 ppm(1 ppm=10^{-6})

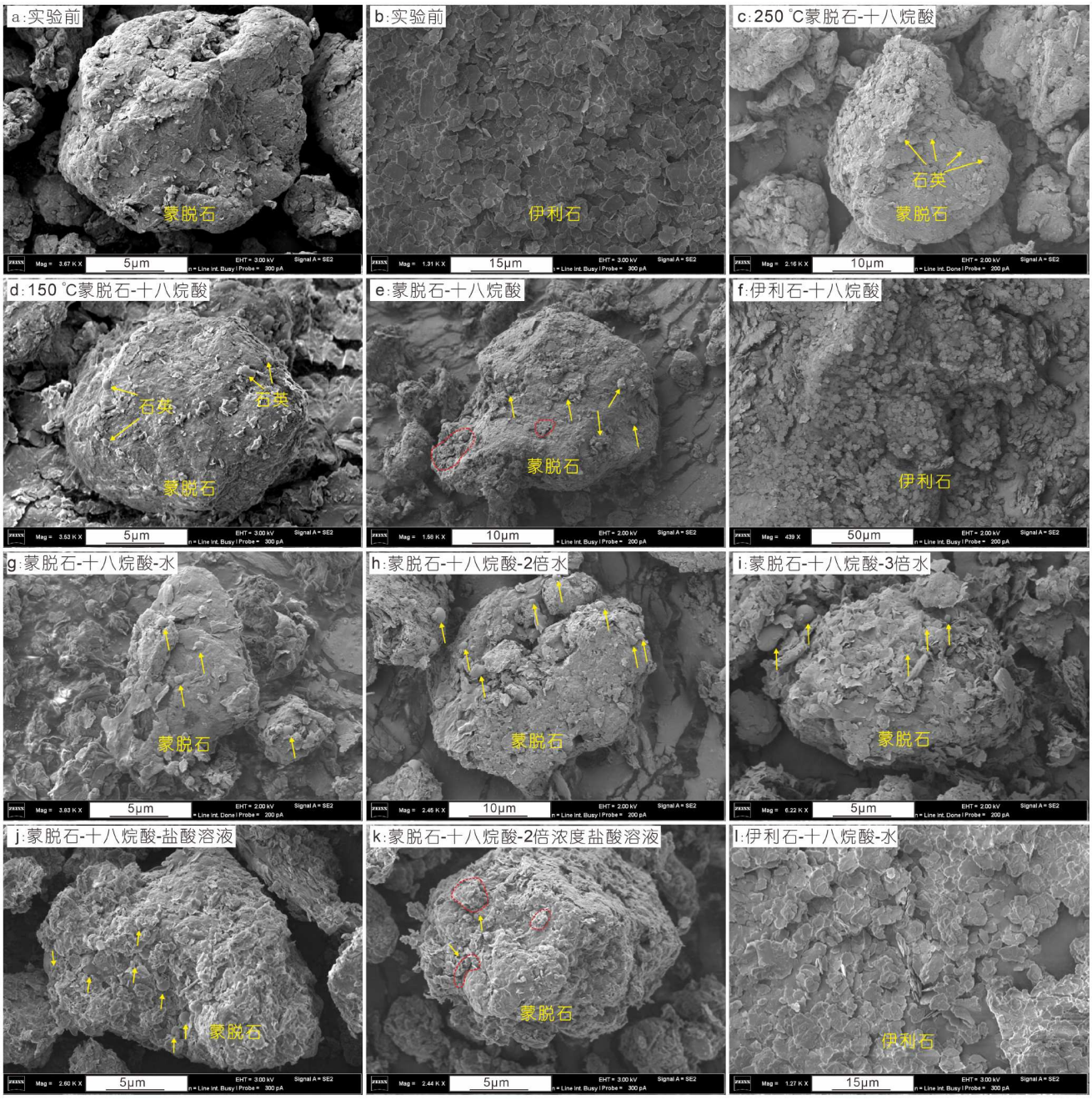

图 1 不同反应体系中反应后固体剩余物的扫描电镜图像特征。(a，b) 实验中使用的原始MT颗粒和IT颗粒图像；(c–l) 各个反应体系中反应后固体剩余物图像

处出现了高强信号，信号属于$Q_3[(SiO)_2Si(OAl)_2]$环境(图4a1–4d1)(Magi等，1984；Thomas和Klinowski，1985；Madani等，1990)，当不同含水量的MT和有机质反应过后可以明显看到该处的峰强减弱，且峰宽变宽(图4a1–4d1)，这表明反应后MT中硅位点的键长、键角，以及键能发生了变化，共振的变化可能预示着Q_3处于低聚合硅的种类逐渐减少转变为Q_4环境的高聚合硅(SiO_2)(Xie等，2020)，这与SEM图像显示的矿物变化特征一致(图1c–1e、1g–1k)。^{27}Al中显示了化学位移在4 ppm的强峰，以及在60 ppm的弱峰(图4a2–4d2)，根据前人研究这两个峰分别归属于六配位铝和四配位铝，对应着矿物结构晶体结构中的铝氧八面体和铝氧四面体(Sun等，2006)，4 ppm处的强峰并没有随着热分解反应发生明显变化，而固体残余物60 ppm处的峰有少许增强(图4a2–4d2)，这意味着Al对硅氧四面体中的Si进行了取代(Jakobsen等，1995)，生成了更多的铝氧四面体。

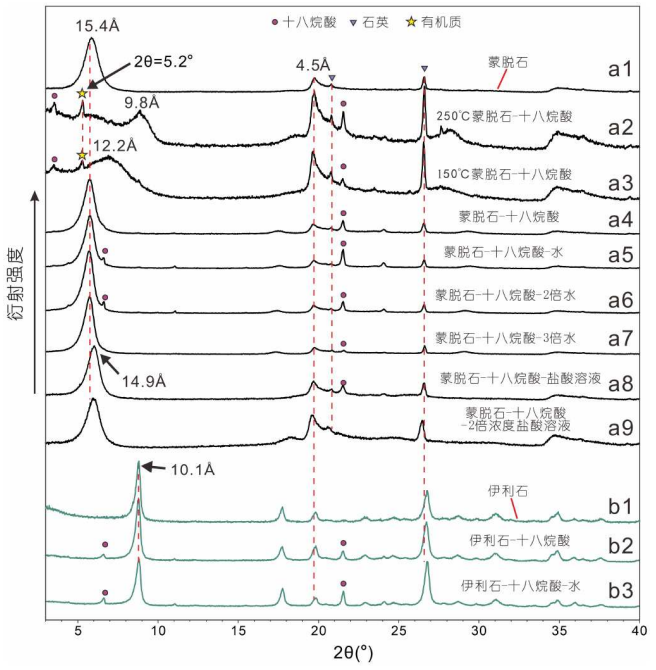

图 2　黏土矿物以及反应后的固体剩余物X射线衍射图谱。(a1) 实验中使用的原始MT X射线衍射特征；(a2–a9) 不同MT反应体系反应后的固体剩余物X射线衍射特征；(b1) 实验中使用的原始IT X射线衍射特征；(b2，b3) 不同IT反应体系反应后的固体剩余物X射线衍射特征

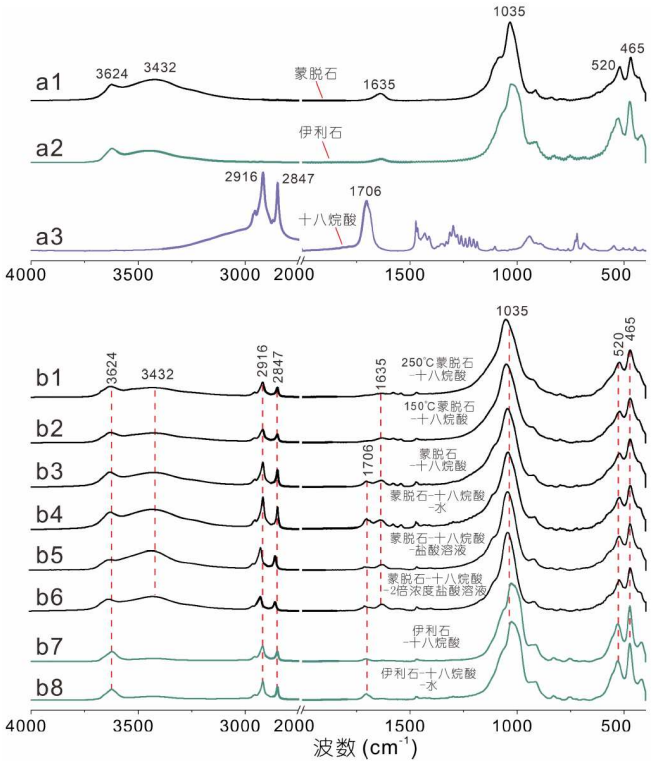

图 3　黏土矿物以及反应后的固体剩余物FTIR图谱。(a1–a3) 实验中使用的原始MT、IT及有机物的FTIR图谱特征；(b1–b8) 各个反应体系中反应后固体剩余物FTIR图谱特征

表 2　样品FTIR光谱的特征吸收峰归属[a)]

波数(cm^{-1})	吸收峰归属说明
3624	MT结构羟基的O–H伸缩振动
3432	MT吸附水和层间水的O–H伸缩振动
2916	CH_2的不对称伸缩振动
2847	CH_2的对称伸缩振动
1706	非离子型羧基的C=O伸缩振动
1635	水分子的H–O–H弯曲振动
1035	Si–O伸缩振动
520	Si–O–Al的变形振动
465	Si–O–Si的弯曲振动

a) 来源：Madejová和Komadel(2001)、Andjelkovic等(2006)、Pálková等(2010)、Yuan等(2013)和Bu等(2017)

3.2　固体酸位变化特征

在NH_3-TPD的实验中，低于150 ℃时解吸的NH_3主要归因于物理吸附和氢键结合，仅高于150 ℃条件下解吸的NH_3才反映固体酸位点特征(Reddy等，2009；Liu等，2011；Liu D等，2013)。按照温度区间，酸强度可分为：150–250 ℃为弱酸、250–350 ℃为中等强酸、350–500 ℃为强酸、>500 ℃为极强酸(Liu D等，2013；Du等，2021a)。NH_3-TPD及FTIR的测试结果表明，150 ℃处理的MT在各温区NH_3脱附量及B/L酸位点数量均为最高，而随干燥温度升高，固体酸总量和各类型酸位点数量逐步降低，酸总量为：(MT)1.18 mmol g^{-1}，(150 ℃ MT)1.93 mmol g^{-1}，(250 ℃ MT)1.39 mmol g^{-1}，(340 ℃ MT)0.76 mmol g^{-1}(附表S1)。从酸强度分区来看，150 ℃处理的MT在弱酸(50–150 ℃)、中等强度酸(150–350 ℃)、强酸(350–500 ℃)和极强酸(>500 ℃)各区间的酸量均高于其他样品，适度脱水显著提升不同强度酸位点的数量和分布。

如图(图5A)所示，在50–150 ℃区间，未处理MT的NH_3脱附量为0.50 mmol g^{-1}，150、250和340 ℃处理样品分别降至0.23、0.14和0.10 mmol g^{-1}。在150–250 ℃区间，150 ℃处理样品的NH_3脱附量(0.39 mmol g^{-1})显著高于其他样品。250–350 ℃和350–500 ℃区间，150 ℃处理样品的NH_3脱附量分别为0.36和0.64 mmol g^{-1}，同样高于未处理和高温处理样品。>500 ℃区间，除了340 ℃ MT外，各样品NH_3脱附量均有不同程度下降，其中未处理的MT最低(0.14 mmol g^{-1})。此外，150 ℃处理的MT的B酸位点含量最高为0.97 mmol g^{-1}，L酸位点略低于250 ℃ MT(图5B)。250 ℃处理后，B酸位点为0.41 mmol g^{-1}，L酸位点为0.98 mmol g^{-1}，未处理MT B酸位点为0.50 mmol g^{-1}，L酸位点为0.68 mmol g^{-1}。340 ℃处理后B酸位点数量最低，为0.27 mmol g^{-1}，L酸位点也有大幅

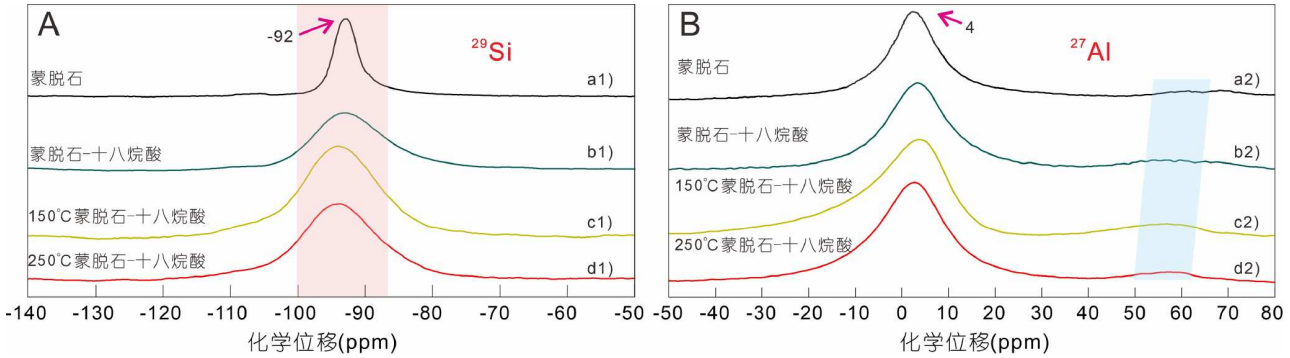

图 4 不同反应体系中反应后固体剩余物的^{29}Si和^{27}Al固体核磁共振波谱图。(A) 原始MT及不同反应体系中反应后固体剩余物^{29}Si图谱特征；(B) 原始MT及不同反应体系中反应后固体剩余物^{27}Al图谱特征

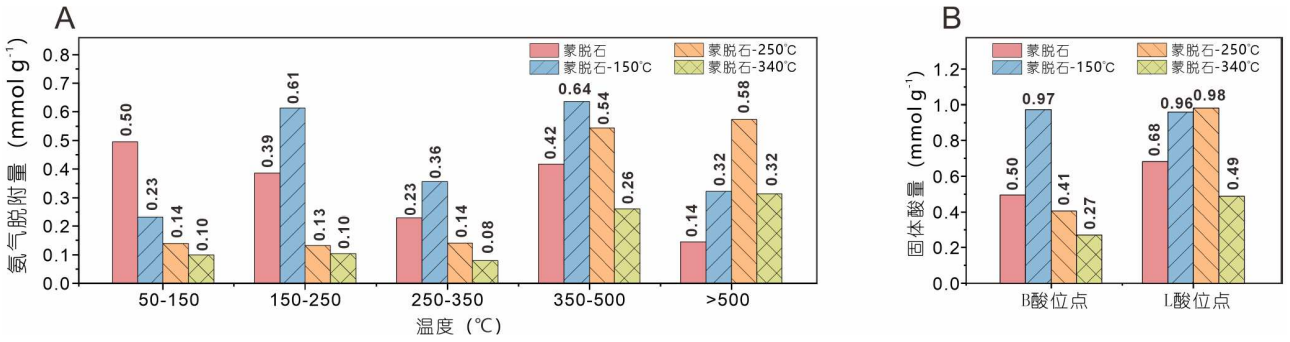

图 5 不同温度下MT NH_3-TPD特征及固体酸类型变化特征。(A) 不同温度区间MT的氨气脱附特征；(B) MT不同酸类型分布特征

度下降，为0.49 mmol g^{-1}(附表S3、图5B)。

3.3 气体产物特征

3.3.1 烃类气体、CO_2、H_2产率特征

热模拟实验产生的气体种类和产率特征如表3和图6A所示，结果表明在相同实验条件下，脱水MT-OA体系烃类气体产率最高。外源水加入后，烃类气体产率出现明显下降。不同实验组CO_2产率也呈现出与烃类气体相似的变化趋势，而氢气产率却随着实验体系中含水量增加而升高。

在OA单独热裂解体系生成的气态烃中，乙烷与丙烷的产率相近，约为2.787 mL g^{-1}，是气态烃中产率最高的组分。其次是正丁烷，约为1.652 mL g^{-1}，甲烷产率低于正丁烷，为0.858 mL g^{-1}，戊烷是烷烃中产率最低为0.572 mL g^{-1}(图6A)，异构烷烃(iC_4，iC_5)产率明显低于正构烷烃(nC_4，nC_5)，烯烃在所有烃类产率最低。在脱水MT-OA体系中产生的烃类气体，尤其是异构烷烃，产率迅速增加，其中150 ℃ MT-OA的异构烷烃产率最高，其次是MT-OA，250 ℃ MT-OA异构烷烃产率略小于MT-OA(图6A)，烯烃产率仍然最低。在外源水加入的MT-OA体系中烷烃产率迅速下降，烃类气体产率分布特征与OA体系基本相同(图6A)。且随着含水量上升，烷烃的产率分布特征基本保持不变。IT-OA实验组烃类气体产率较OA体系增加，其中丙烷产率最高，约为6.64 mL g^{-1}，iC_4和nC_4两者产率近似，略低于丙烷，甲烷产率明显上升，为2.49 mL g^{-1}。IT-OA-W实验体系，烃类气体产率明显下降，分布规律与MT-OA-外源水体系类似，丙烷产率仍最高，约为2.18 mL g^{-1}，烯烃产率最低(图6A)。

由于热解实验的有机质属于脂肪酸，在受热裂解时会产生大量CO_2(Shimoyama和Johns，1971；Stalker等，1994；Mango，2000)是主要的非烃类气体，其中250 ℃ MT-OA组实验中CO_2产率最高，可达26.022 mL g^{-1}。从250 ℃ MT-OA至MT-OA实验组，CO_2产率逐渐下降至17.310 mL g^{-1}(图6A)。随着外源水、盐酸溶液的加入，CO_2产率并没有随着含水量上升而下降，而是维持在10 mL g^{-1}上下波动(图6A)。OA单独裂解实验组的CO_2产率介于150 ℃ MT-OA和MT-OA体系之间，产率为18.892 mL g^{-1}，加入外源水后，OA-W体系的CO_2产率是所有实验组中最低，为9.732 mL g^{-1}。IT的加入对CO_2生成起到促进作用，IT-OA体系CO_2产率可达23.687 mL g^{-1}，

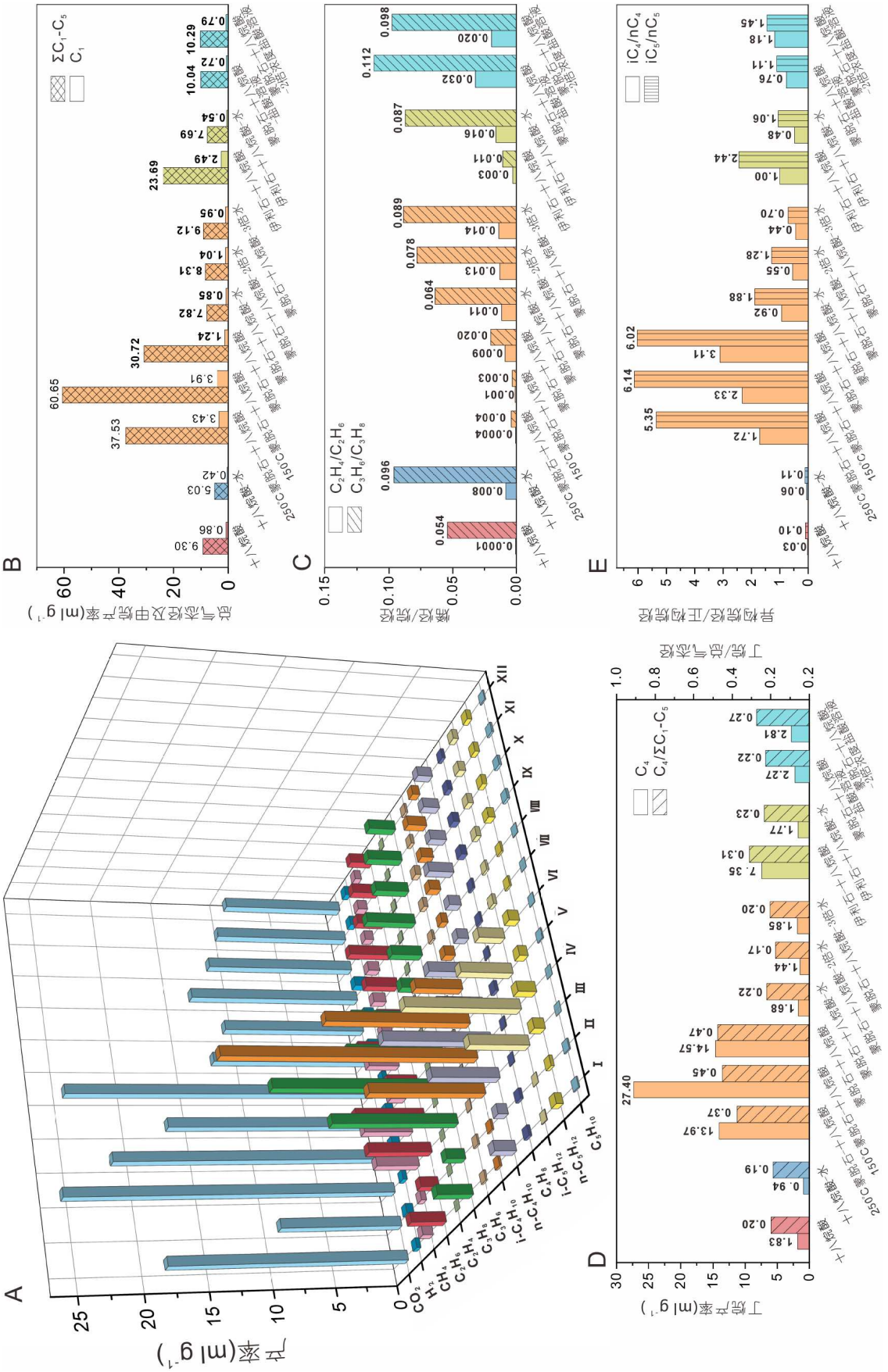

图 6　不同反应体系热裂解实验后气体产率及关系。（A）实验中C_1–C_5、CO_2、H_2产率图；（B）总气态烃类(RC_{1-5})和甲烷(C_1)的产率；（C）烯烃/烷烃的比率；（D）丁烷产率和丁烷/总气态烃类(RC_{1-5})的比率；（E）异构烷烃/正构烷烃的比率。A中实验体系 I–XII具体见表1

表3　340 ℃、10天热模拟条件下各实验体系气态产物特征[a)]

参数	气体	实验体系											
		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ
产率（mL g^{-1}）	甲烷	0.858	0.422	3.434	3.906	1.239	2.490	0.854	1.042	0.951	0.718	0.790	0.543
	乙烷	2.782	1.462	5.011	5.485	2.429	4.234	2.125	2.605	3.441	2.290	2.167	1.854
	乙烯	0.000	0.003	0.004	0.006	0.022	0.012	0.024	0.034	0.048	0.074	0.042	0.029
	丙烷	2.787	1.492	9.716	13.722	7.498	6.640	2.228	2.458	3.926	2.688	2.784	2.183
	丙烯	0.151	0.144	0.042	0.047	0.153	0.073	0.141	0.191	0.348	0.459	0.272	0.182
	异丁烷	0.178	0.151	8.830	19.183	11.021	3.675	0.810	0.503	0.878	0.430	0.543	0.598
	正丁烷	1.652	0.791	5.142	8.213	3.547	3.671	0.870	0.939	1.973	0.518	0.362	1.176
	异戊烷	0.052	0.027	4.459	8.601	3.919	1.968	0.268	0.182	0.364	0.430	0.543	0.417
	正戊烷	0.520	0.246	0.833	1.397	0.652	0.807	0.142	0.143	0.521	0.389	0.374	0.378
	氢气	0.336	0.584	0.341	0.664	0.612	0.382	0.998	0.821	1.132	0.919	0.517	0.442
	二氧化碳	18.892	9.732	26.022	21.939	17.310	24.919	12.888	11.519	13.853	11.993	10.863	9.742
	气态烃	9.295	5.033	37.530	60.651	30.818	23.687	7.643	8.307	9.121	10.041	10.294	7.695
比率	乙烯/乙烷	0.000	0.008	0.001	0.001	0.009	0.003	0.011	0.013	0.014	0.032	0.020	0.016
	丙烯/丙烷	0.054	0.096	0.004	0.003	0.020	0.011	0.064	0.078	0.089	0.171	0.098	0.087
	异丁烷/正丁烷	0.032	0.061	1.718	2.328	3.107	0.998	0.924	0.547	0.445	0.761	1.183	0.477
	异戊烷/正戊烷	0.099	0.115	5.355	6.136	6.019	2.441	1.880	1.284	0.697	1.107	1.454	1.057

a）实验体系Ⅰ–Ⅻ具体见表1

仅次于250 ℃ MT-OA体系，但随着外源水的加入CO_2产率迅速下降，与OA-W体系CO_2产率相当，为9.742 mL g^{-1}。

在十二组实验中H_2的产率都非常低(图6A)，其中250 ℃ MT-OA体系，以及OA体系实验中氢气产率最低，分别为0.34和0.33 mL g^{-1}，随着体系含水量增加，H_2的产率有所增加，最高产率是MT-OA-3W实验组，可达1.13 mL g^{-1}。

3.3.2　C_1、$\sum C_{1-5}$、烯烃/烷烃、C_4、$C_4/\sum C_{1-5}$、异构烷烃/正构烷烃

实验结果表明，甲烷的产率整体较低，其中脱水MT/IT-OA体系甲烷产率最高(图6B)，外源水加入后甲烷产率降至与OA单独热裂解体系相当。气态烃总产量($\sum C_1$–C_5)与甲烷产率变化规律几乎相同(图6B)。丁烷的产率也呈现类似规律，在脱水MT-OA体系中达到最高值，而在外源水加入后同样降至与OA单独热裂解体系相当的水平。在所有实验组中OA-W体系的烯烃/烷烃比值最大，脱水MT/IT-OA体系烯烃/烷烃比值明显下降，然而加入外源水/盐酸溶液后，烯烃/烷烃比值与OA-W体系几乎相当(图6C)。脱水MT/IT-OA体系产物的异构烷烃/正构烷烃(iC_4/nC_4，iC_5/nC_5)比值较OA有较大提升(图6D)。

150 ℃ MT-OA高温分解甲烷的产率最高为3.91 mL g^{-1}，是OA单独高温分解产生甲烷产率的5倍。250 ℃ MT-OA、MT-OA、IT-OA体系甲烷产率均高于OA体系。但当外源水加入后，甲烷产率与OA体系相近，IT-OA-W体系甲烷产率最低，为0.54 mL g^{-1}(图6B)。150 ℃ MT-OA体系中气态烃总产率是OA单独高温分解烃类气体产物产率的6倍，产率为60.65 mL g^{-1}。其次是250 ℃ MT-OA，产率为37.53 mL g^{-1}，MT-OA略高于IT-OA产率，分别为30.72和23.69 mL g^{-1}，但都比OA单独热解高得多。OA-W体系烃类气体产率明显下降为5.03 mL g^{-1}，含外源水/盐酸溶液体系烃类气体总产率与OA体系较为接近，并且基本不随着加入的外源水量或盐酸的浓度改变而变化(图6B)。

OA-W实验中烯烃/烷烃的比率是OA单独热裂解的2倍，250 ℃ MT-OA、150 ℃ MT-OA、MT-OA、IT-OA体系中烯烃/烷烃迅速降低约至OA体系的0.1–0.4，但加入外源水/盐酸溶液后烯烃/烷烃上升至OA-W体系相接近的水平(图6C)。

热模拟实验结果表明，OA单独热裂解过程中丁烷产率为1.83 mL g^{-1}，加入水后降至0.94 mL g^{-1}。相比之下，150 ℃ MT-OA体系的丁烷产率显著升高，达到27.40 mL g^{-1}；而在外源水或盐酸溶液加入后，丁烷产率大幅下降，恢复至与OA单独热裂解相近的水平(1–3 mL g^{-1})(图6D)。丁烷与总气态烃的比值也呈现出类似的变化趋势。

OA单独热裂解中iC_4/nC_4和iC_5/nC_5的比率仅有0.03和0.10，而加入外源水后iC_4/nC_4和iC_5/nC_5有少量提升，但

不明显(图6E)。对于250 ℃ MT-OA、150 ℃ MT-OA、MT-OA实验iC_4/nC_4和iC_5/nC_5的比率显著上升，150 ℃ MT-OA中iC_5/nC_5最高可达6.14，提升1–2个数量级。IT-OA体系中，iC_4/nC_4和iC_5/nC_5有所上升，但异构化作用小于MT体系。MT-OA-外源水体系的异构化比例均比MT-OA体系低，iC_4/nC_4和iC_5/nC_5的变化趋势为MT-OA-W>MT-OA-2W>MT-OA-3W，但都相差不大，同属于一个数量级(图6E)。MT-OA-W_{HCl}体系中盐酸溶液的量与2倍脱去水相当，其异构化比例也与MT-OA-2W近似。IT-OA-W体系iC_5/nC_5的比率有所降低，约为IT-OA体系的一半(图6E)。

3.4　液态烃产物特征

热模拟实验反应后的液态烃气相色谱图如图7所示，虚线为OA体系反应后的液态烃主要成分的相对含量。总体来看250 ℃ MT-OA、150 ℃ MT-OA、IT-OA体系液态烃产率最高，MT-OA与MT-OA-外源水/盐酸溶液体系液态烃产率相差不大，OA-W体系液态烃产率最低(图7)。

在250 ℃ MT-OA、150 ℃ MT-OA、IT-OA体系中(图7c1、7d1、7d2)，液态烃产率比OA单独裂解效率高，生成更多的C_6–C_{17}，其中250 ℃ MT-OA、150 ℃ MT-OA产生了更多的C_6–C_{17}芳香烃和C_6–C_{17}异构烷烃，但除了个别大分子产物外，C_{18}+整体产物量小幅减小；IT-OA体系中的C_6–C_{17}芳香烃和异构烷烃生成量有所减少但也大于OA单独裂解产生的量。相比之下，MT-OA体系中液态烃产率比OA单独裂解效率低，但C_6–C_{17}芳香烃和C_6–C_{17}异构烷烃的产率高于OA单独裂解(图7d3)。

随着反应体系中外源水和HCl溶液的加入，OA分解生成的液态烃产量明显下降，无论是低分子(C_6–C_{17})或更高分子(C_{18}–C_{35})烃类产量都要低于OA单独裂解(图7b1、7b2、7e1–7e3)，并且液态烃产量不与外源水量或HCl浓度相耦合，如液态烃产量关系为MT-OA-2W>MT-OA-3W>MT-OA-W(图7e1–7e3)。

4　讨论

4.1　矿物在不同含水体系中的变化

结果表明，随着含水量的增加，矿物的变化程度逐渐增强，但MT的整体形态并未发生坍塌(图1、2)。脱水MT、正常MT和IT的变化过程存在差异，IT未发生显著的形态或物质转化(图1f、1l，图2b2、2b3)，根据实验结果，MT的变化过程可概括为：MT脱矿物水—MT局部反应—SiO_2沉淀。

250 ℃ MT-OA体系在340 ℃的热反应过程中基本保持无水状态，而150 ℃ MT-OA体系则在340 ℃的热反应中处于MT-OA-少量弥漫水的反应环境中。结合固态核磁共振(SSNMR)和SEM的分析结果，在反应结束后，固体残余物的^{29}Si核磁共振谱图中位于−92 ppm处的峰宽变宽，^{27}Al谱图中50–60 ppm处的信号增强并发生左移(图4c1–4d2)，同时MT表面出现SiO_2微晶(图1c、1d)，这些现象表明部分硅释放后，硅氧四面体中的硅被铝替代，形成了铝氧四面体(Madani等，1990；Xie等，2020)。XRD和FTIR结果表明，反应结束后固体剩余物中的MT未出现水分复吸现象(图2a2、2a3，图3b1、3b2)。MT在结构不遭受破坏的前提下，具有强烈的吸水作用(Odom，1984)，但由于这两个体系中OA的反应程度较高(图3b1、3b2)，反应后生成的大量液态烃(图7d1、7d2)，在常温风干过程中包裹了MT，固体残余物XRD图谱中也显示有较多有机质残留(图2a2、2a3)，因此，MT与空气中的水分隔绝，未表现出明显的再吸水现象。

有外源水和盐酸溶液加入的反应体系中，MT变化程度随着体系含水量增加而增强。与脱水MT-OA体系中矿物演化过程的最大不同之处在于，反应结束后含水体系中MT依旧存在大量黏土矿物水。在这些实验的固体残余物中，X射线衍射和FTIR特征与正常MT几乎相同，可能是反应结束后体系温度逐渐降低，MT再水化重新吸收水分(Huang等，1994；Wu等，1997)(图2a5–2a9，图3b4–3b6)。此外，外源水/HCl溶液的加入未能促进OA的热裂解，导致液态烃的生成量较少(图7e1–7e3)，同时较多残余OA在常温下呈固态(Sarı等，2009)，与MT混合后在空气中干燥时未能阻止MT与空气中的水分接触，使得MT吸收了空气中的水分。

此外，为进一步验证MT转化对固体酸催化性能的影响，我们选取了矿物变化最显著的MT-OA-2倍盐酸溶液体系的固体剩余物与OA混合，在相同的实验条件下进行了重复实验(附表S6)。结果表明，该固体剩余物对OA依然具有较强的催化活性，能够生成大量异构烷烃。这一结果说明，实验条件下的矿物转化对MT固体酸的催化效果影响有限。

总体而言，从脱水MT-OA体系到MT-OA-外源水/盐酸溶液体系，黏土矿物经历了不同程度的变化。除SiO_2析出外，并未观察到其他矿物的转化。这一现象与未引入外源金属阳离子(K^+)密切相关，MT的整体结构未发生显著改变(Du等，2021a)。

4.2　不同含水条件下有机质热裂解的机制

结合气体产物和液态烃的产率分析，不同含水体系下的黏土矿物对有机质热裂解反应的影响存在差异。在

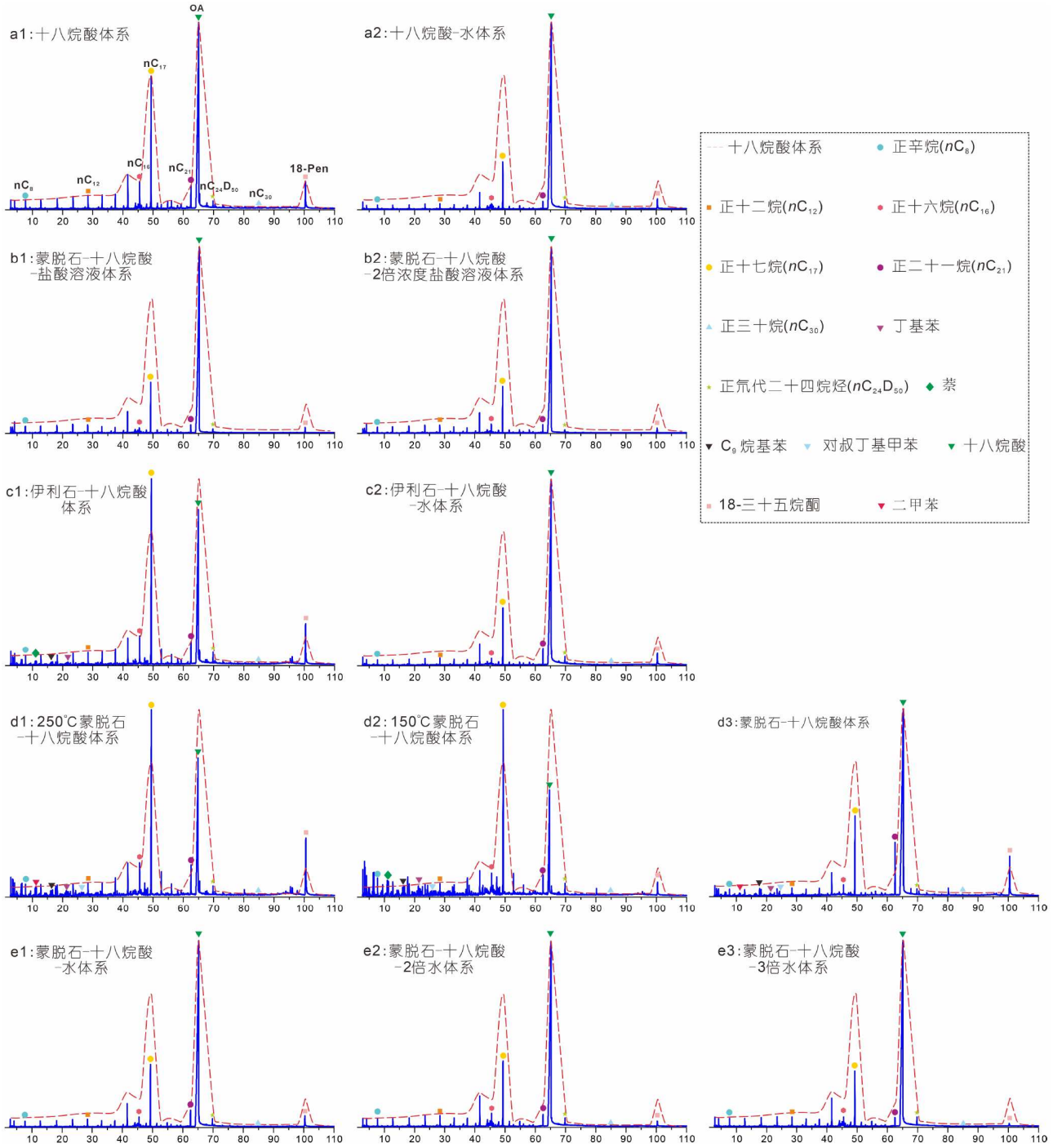

图 7 不同反应体系热裂解实验后液态烃气相色谱图。(a1，a2) OA及OA-水反应体系；(b1，b2) MT-OA-盐酸溶液反应体系；(c1，c2) IT-OA及IT-OA-水反应体系；(d1–d3) 脱水MT-OA反应体系；(e1–e3) MT-OA-水反应体系

250和150 ℃的MT-OA体系中，黏土矿物对有机质裂解的促进作用较为显著；然而，当加入外源水/HCl溶液后，催化速率显著降低。值得注意的是，催化速率与含水量之间并非呈现线性关系(图6和7)。这些现象表明，需要从黏土矿物对有机质催化裂解的机制角度进行进一步探讨与解释。前人对有机质热裂解的机制进行了广泛的探讨(Johns和Shimoyama，1972；Foscolos和Powell，1979；Sieskind等，1979；Goldstein，1983；Pan等，2008；Du等，2021b)。黏土矿物参与的有水/无水条件下的有机质催化热裂解通常以自由基机制和碳正离子机制进行，同时脂肪酸还存在脱羧机制(Greensfelder等，1949；Lewan等，1979；Hoering，1984)。在本次实验中不同体系的

有机质热解机制存在显著差异(图8)。

4.2.1　OA体系和OA-水体系热裂解机制

OA热裂解过程主要为常规的自由基反应机制(图8a)，在高温条件下，OA碳链直接断裂化学键来生成烷基自由基和氢自由基，同时伴随着脱羧反应生成CO_2。长链烷基自由基会继续受热发生裂解，生成更短的烷烃或烯烃(Lewan等，1979；Hoering，1984)。除此之外，烷基自由基还会通过交联反应形成大分子烃类(C_{18}+)(图7a1)(Lewan等，1979；Yuan等，2022)。此过程生成的烷烃以直链烷烃为主，产物中异构化烷烃产率和异构烷烃/正构烷烃值极低(图6D)。

OA-W体系：在OA-W体系中热分解产生的CO_2的产率大约是OA体系产率的二分之一(图6A)，这一结果与前人研究中水的加入能显著促进CO_2生成的结论不同(Lewan，1993；Stalker等，1994；Pan等，2009；Wang等，2021)，这可能与有机质的类型有关，前人多是用干酪根或原油进行热裂解，高温条件下水可以氧化干酪根或原油生成有机酸(Seewald，2003；Yuan等，2019)，有机酸进一步脱羧，提升CO_2的产率。然而OA-W实验体系中，水的加入可能与OA形成OA-水团簇(Kildgaard等，2018)，从而改变了OA裂解路径，减弱OA的脱羧速率，导致CO_2产率降低。

4.2.2　250 ℃ MT-OA体系有机质热裂解机制

酸性环境下的黏土矿物B酸位点通过碳正离子机制对有机质的催化裂解，是促进异构化烷烃影响最大的因素之一(Hoering，1984；Kissin，1987)。NH_3-TPD与

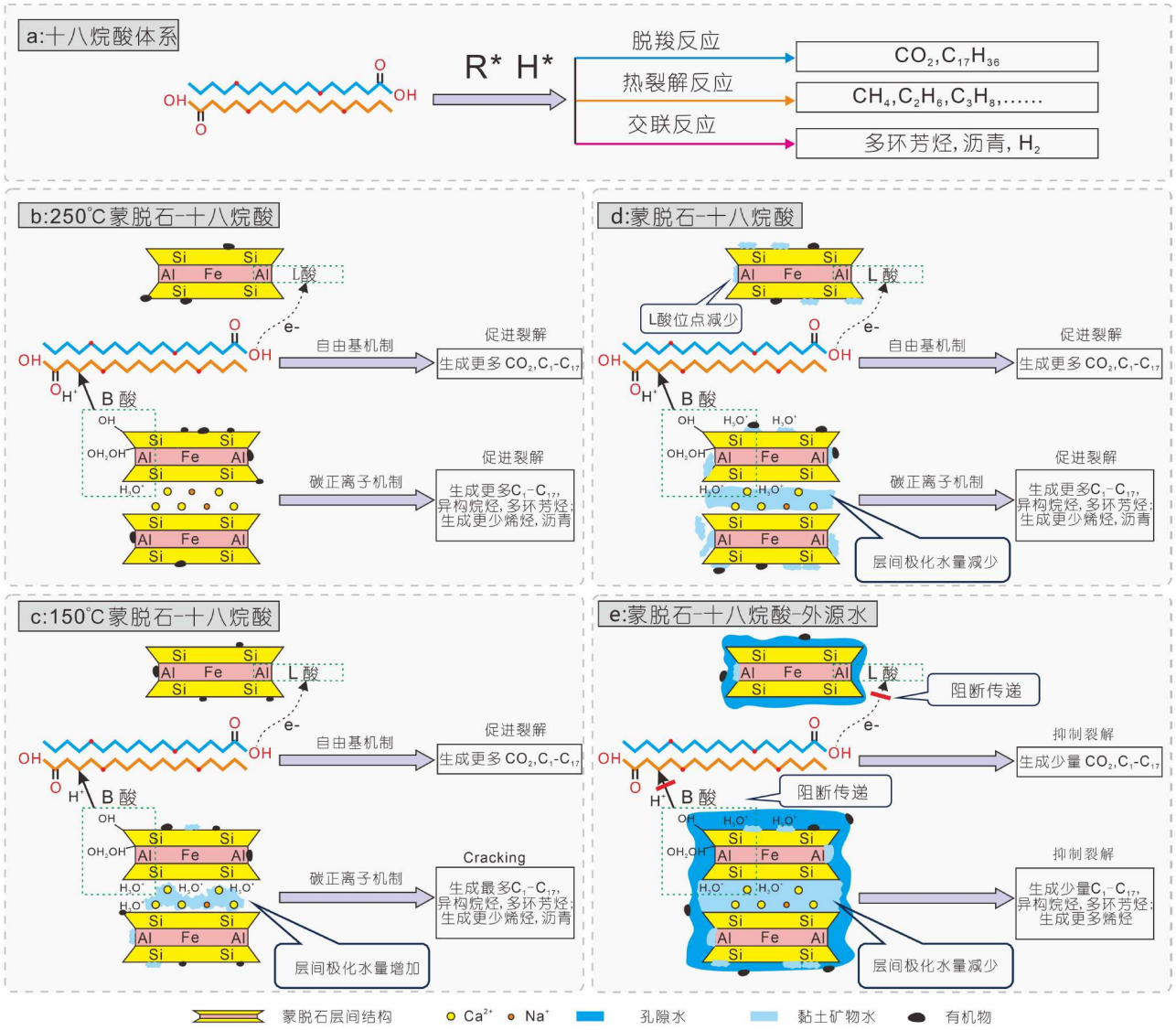

图 8　不同含水条件及不同类型水对有机质裂解的控制机制

FTIR数据表明，250 ℃处理后的MT，B酸位点为0.41 mmol g^{-1}，同时L酸位点为0.98 mmol g^{-1}(附表S3、图5B)。250 ℃ MT-OA的iC_4和iC_5产率相较于OA单独热裂解，其异构化烷烃产率提升了10–15倍(图6A)，表明MT中的B酸位点对OA裂解具有催化作用。MT的B酸位点主要位于其表面的硅醇和铝醇基团以及层间极化水(Bu等，2017)，此外，由于Si-Al相互取代，MT的基底表面呈负电性，从而能够捕获H_3O^+也是重要的B酸位点(Liu D等，2013；Yuan等，2013)。250 ℃MT经过热处理，其黏土矿物吸附水和层间水已经几乎完全脱除(图2a2和3b1)，但一旦大量层间水被除去，剩余的水分子会围绕层间阳离子结合起来，需要较大能量才能完全去除(Webb等，1986)，故仍会保留极少量的层间水来提供B酸位点(图8b)。250 ℃ MT-OA的iC_4和iC_5产率和异构烷烃/正构烷烃的比例明显高于IT-OA体系(图6D)，这表明，虽然250 ℃ MT几乎不存在层间水，但其结构电荷及表面可变电荷与IT有巨大差别(Lanson和Besson，1992；Sato等，1996)，可能导致其酸位点数量更多，促进OA分解，加速异构烷烃的形成。

另外，340 ℃条件下，OA会通过自由机制生成短链烃类和CO_2(图8a)，但250 ℃ MT-OA体系中CO_2产率最高(图6A)，这是因为250 ℃ MT在反应前已基本完全脱水，不仅降低了水对OA脱羧的抑制作用，还使得热处理后的MT表面暴露了部分原本与水结合的L酸位点(王行信等，2006；Liu D等，2013；Cai等，2022)，增加了MT表面L酸位点量，使得L酸位点从MT的0.68 mmol g^{-1}上升到250 ℃ MT的0.98 mmol g^{-1}(图5B)，进一步提高了OA的脱羧效率(Liu等，2011；Bu等，2017)。IT-OA中CO_2产率与250 ℃ MT-OA体系相当(图6A)，在IT-OA体系中，由于IT缺乏能够与水结合的阳离子，其对水的吸附能力较弱，含水量较MT低(Bell，1986)，因此水在该体系中的脱羧抑制作用较小。此外，IT表面也存在大量的L酸酸位点，这些酸位促进了OA的脱羧反应，从而产生了大量CO_2。

4.2.3 150 ℃ MT-OA体系有机质热裂解机制

150 ℃ MT-OA体系中iC_4和iC_5的产率最高(图6A)。NH_3-TPD和FTIR数据显示，150 ℃处理MT具有全温区最高的固体酸总量(1.93 mmol g^{-1})和B酸(0.97 mmol g^{-1})(附表S1、S3)，150 ℃ MT层间水为单层水分子，电离能力更强，其电离常数是正常MT的10^6倍，能够提供大量H^+(Fripiat和Cruz-Cumplido，1974；Theng，2024)。尽管没有对MT进行有机质插层处理，但其层间大量B酸位点创造了有利于催化OA裂解的环境，生成更多异构烷烃(Brown和Rhodes，1997；王行信等，2006)。此外，150 ℃ MT-OA体系的气态烃产率最高(图6B)，除了自由基机制提供部分气态烃外，B酸对短链烃生成有重要促进作用(图8c)。

150 ℃ MT-OA体系中CO_2产率略低于250 ℃ MT-OA(图6A)，尽管OA在340 ℃条件下可通过自由基机制生成部分CO_2(Hoering，1984；Lewan，1997)，但150 ℃ MT-OA体系的L酸位点催化作用弱于250 ℃ MT-OA体系，导致CO_2生成速率降低。这是由于150 ℃ MT-OA体系MT仍含有层间水，在热模拟过程中，层间水逐渐脱出，暴露出更多的酸位点(特别是L酸位)，这些位点可能与释放出来的矿物水发生暂时结合，从而降低整体有效L酸位点数量。此过程发生于动态热模拟条件下，并非层间水直接吸附至外表面，而是暴露的酸位点与水分子短暂结合，导致L酸位点数量的降低(Liu等，2011；Liu D等，2013)，其数量少于250 ℃ MT(图5B)，从而削弱脱羧作用。

4.2.4 MT-OA体系有机质热裂解机制

MT在反应前并没有进行脱水处理，因而保留了完整的矿物水，根据前人研究，钙基MT在常温条件下层间以双层水分子为主(Burst，1969；宫宝安和齐少梅，1995)，层间双层水的极化能力介于150 ℃ MT和250 ℃ MT之间，相应地，B酸位点的数量也处于两者之间(图5B)，其催化效应亦呈现出类似的分布特征(Bu等，2017；Theng，2024)，最终导致MT-OA体系中异构烷烃产率低于150 ℃ MT-OA体系，但略高于250 ℃ MT-OA体系(图6A、6D)。

MT-OA体系的CO_2生成速率略低于OA单独热裂解，表明正常MT对CO_2生成贡献较小(图6A)。这与有机质或干酪根与黏土矿物混合后通常增加CO_2生成量的研究结果(Lei等，1997；Pan等，2010；Yuan等，2013)不完全一致。这种差异可能与有机质种类有关。干酪根在无黏土矿物催化时主要依靠自由基机制裂解，生成小分子烃类和CO_2；加入MT后，除自由基机制外，表面固体酸位加速有机酸脱羧，增加CO_2生成。然而OA和OA-W的热裂解实验表明，水显著抑制OA的CO_2生成能力(图6A)。尽管MT-OA体系中MT的L酸位促进OA脱羧，但其受热释放的大量矿物水削弱了促进作用，导致MT-OA体系的CO_2生成速率低于OA体系，但高于OA-W体系(图8d)。

此外，脱水MT-OA体系中烯烃/烷烃显著下降(图6C)。已有研究表明，MT的B酸位点供H^+启动的碳正离子机制更倾向于与烯烃反应(Johns，1979；Lao等，1989)，从而减少了烯烃的生成速率。另一种观点认为，

MT促进了烷烃的脱氢和环化反应，可能通过Diels-Alder反应生成芳烃类化合物(Espitalié等，1984；Faure等，2006)，在该反应中，烯烃作为中间产物与其他分子反应生成烷基苯和烷基萘。在液态烃的气相色谱图中(图7c1–7d3)，C_6–C_{17}范围内的异构烷烃和芳香烃产量明显增加也印证了这一观点。

4.2.5　MT-OA-外源水体系有机质热裂解机制

随着外源水的加入，异构烷烃的产率和异构化比例显著下降，并随含水量增加而逐渐减小，这一现象与先前研究一致(Jurg和Eisma，1964；Lewan，1997；Pan等，2010)。研究表明，水的加入削弱了层间B酸位点的极化能力(Goldstein，1983；Theng，2024)，降低有机质的催化效率，这一机制在上述体系中已得到验证(图6A、6D)。此外，通过对比MT-OA-盐酸溶液的实验发现，即使在340 ℃条件下加入足量的盐酸溶液，使体系酸度达到或超过MT高温下固体酸位的水平，OA的热解效率亦几乎未发生改变，异构化比值也无明显提升(图6A、6B、6D)。这表明，HCl溶液中丰富的游离H^+并不具有催化作用，只有矿物表面固体酸位提供的质子才能诱导碳正离子反应(Kitanosono等，2018)。类似于MT-OA-盐酸溶液体系，外源水在MT-OA-水体系中也阻碍了OA与大部分MT颗粒的直接接触，从而削弱了MT表面B酸和L酸位点的催化效能(图8e)。因此，该体系中烃类和CO_2的生成主要受自由基机制控制(Hoering，1984；Lewan，1997)。然而，由于仍有少部分OA直接接触MT(图8e)，MT-OA-水体系中异构烷烃的产率仍略高于纯OA体系。

4.3　不同类型水对有机质裂解路径的控制及模式

通过上述实验中不同脱水程度MT-OA体系和MT-OA-外源水体系的一系列实验，发现不同实验组产物种类和产率存在明显差异(图6和7)。这一结果表明，黏土矿物吸附水、层间水与外源水在有机质热解过程中发挥着不同的作用机制，分别通过不同途径影响热解反应的进行。

4.3.1　矿物吸附水、层间水对有机质裂解的影响

不同温度下处理的MT体系中，矿物吸附水和层间水的含量存在显著差异。250 ℃ MT中，矿物吸附水和层间水已经基本脱出；150 ℃ MT中，仍然存在一定量的矿物层间水(王大志等，1987；宫宝安和齐少梅，1995)(图3b1、3b2)；而未经热处理的MT则保留了完整的黏土吸附水和矿物层间水(图3a1、3b3)。因此，在340 ℃条件下的反应体系中，含水量呈现以下规律：MT-OA体系>150 ℃ MT-OA体系>250 ℃ MT-OA体系。

250 ℃ MT-OA体系中MT层间仅存极少量的层间水，促进层间B酸位点生成，通过碳正离子机制提高OA异构烷烃产率，另一方面脱水增加表面L酸位点(Liu等，2011；Bu等，2017；Theng，2024)，促进OA的脱羧反应，使CO_2生成速率是所有反应体系中最高(图6A)。150 ℃ MT-OA体系中MT层间含有一层水分子，极化能力最强，层间生成大量B酸位点(图5B)(Burst，1969；王大志等，1987；宫宝安和齐少梅，1995)，促进OA裂解并提高异构烷烃产率(图6C)。然而，随着含水量增加，部分L酸位点与水动态结合，导致L酸位点数量减少，OA脱羧反应稍有减缓，CO_2生成速率下降(图6A)。MT-OA体系中保留完整黏土水，矿物吸附水与MT层间水之间存在动态平衡(Derkowski和Kuligiewicz，2022)。当体系中水含量增加时，这种平衡会促使MT层间水的含量随之增加，进而影响层间水分子的排列与极化状态，降低整体极化能力。随着吸附水的增加，层间水含量升高，其极化能力较150 ℃处理的MT明显下降，导致B酸位点减少(图5B)，催化效应减弱，最终使异构烷烃产率随之降低(Fripiat和Cruz-Cumplido，1974；Bu等，2017；Theng，2024)。此外，大量吸附水释放，使L酸位点进一步减少(Zheng等，2010；Liu等，2011)，OA的脱羧继续降低。

总体来看，在含水量较低的情况下，层间阳离子结合水显著提高了水分子的极化能力，增加了B酸位点的形成(图5B)，从而对OA的热分解产生了积极的促进作用，生成更多的异构烷烃。而矿物水中的吸附水与部分矿物表面的L酸酸位动态结合，导致催化效果下降，从而不利于OA的脱羧反应。

4.3.2　外源水阻碍矿物与有机质接触

本次实验中，加入外源水后最为显著的特征是OA裂解效率降低，气态烃($\sum C_1$–C_5)(图6B)和液态烃(C_6–C_{17})的产量明显下降(图7e1–7e3)。随着水含量的增加，MT层间水与外部水之间形成动态平衡，导致层间水含量相应增加(Derkowski和Kuligiewicz，2022)，进而削弱了层间的极化能力，在一定程度上抑制了OA的热解反应(Goldstein，1983；Pan等，2008)。此外，黏土矿物与有机质之间的相互作用本质上是一种界面化学过程，该过程依赖于矿物与有机质之间的直接接触(Bañuelos等，2023；Tong等，2024)。外源水的引入可能破坏这种接触，进而抑制界面反应的发生。

根据不同温度处理下MT的固体酸位点特征，我们在MT-OA反应体系中分别加入了不同浓度的盐酸溶液(0.5、

1.0 mmol g^{-1}），以模拟MT B酸位点的H^+供给能力。分析结果显示，MT-OA-W_{HCl}体系中$\sum C_1$–C_5的产率及异构烷烃与正构烷烃的比值与MT-OA-外源水体系基本一致，即使在提供过量H^+的MT-OA-W_{2HCl}体系中，烃类产物特征也未显著变化(图6B、6D)。为进一步验证外源水是否主要通过阻碍有机质与MT的接触来降低催化效率，并排除溶液H^+对有机酸体系可能产生的特异性效应，我们以正十六烷为反应底物，平行开展了同样的MT-烷烃-水/盐酸体系热解实验(附表S4)，相关数据同样显示(附表S5，附图S3)，体系中烃类产物特征未因外源H^+的增加而改善。这些结果表明，碳正离子机制的启动依赖于有机质分子与矿物表面B酸位点的直接接触，只有固体酸位点提供的质子才能有效引发相关反应，溶液中游离H^+即使大量存在，也难以替代固体酸位点的催化作用。此外，盐酸溶液的加入反而会阻碍有机质与矿物表面的有效接触，从而降低B酸位点的催化效率，进而导致整体催化活性下降(Okuhara，2002；Kitanosono等，2018)。需要指出的是，随外源水含量增加，氢气产率由250 ℃ MT-OA体系0.341 mL g^{-1}提升至MT-OA-3倍水体系的1.132 mL g^{-1}(表3；图6A)。这表明，外源水的加入并非使MT表面的B酸位点完全失去作用，而更可能使其催化效应部分转移至水-矿物界面：由原先以矿物-有机质界面处为主，转向在矿物-水界面处通过促进水分子解离/重组产生氢气(Karod等，2024；Liu和van Bokhoven，2024)。这一推论后续仍需通过同位素示踪和原位光谱等手段进一步探索验证。

值得注意的是，尽管在MT-OA-外源水体系中CO_2的生成速率高于OA-W体系，但随着含水量的上升，CO_2的生成速率并未发生显著变化(图6A)。这可能是因为部分OA与黏土矿物表面接触仍在L酸酸位的促进下发生脱羧作用，随着含水量的增加，其余部分OA与黏土矿物的接触被阻隔，这部分OA未能受到黏土矿物表面L酸酸位的催化作用，然而，与L酸位点接触的OA的脱羧率保持不变。因此，随着外源水含量的增加，CO_2的生成速率未发生明显变化(图8e)。

4.4 MT催化有机质裂解的界面反应本质及地质意义

本次实验表明，不同含水条件对MT催化有机质裂解的作用的影响十分显著(图6和7)。事实证明，在没有外源水条件下，MT会加快有机质的裂解(Tannenbaum和Kaplan，1985；Bu等，2017)，当外源水加入后，有机质与MT之间的接触被阻断，限制了表面及层间固体酸位点的催化活性(Goldstein，1983；Okuhara，2002)，使得MT对热解反应的催化能力显著减弱。

在实际地层中，水是普遍存在的。在富含有机质的烃源岩中，水主要以孔隙水和黏土矿物水(如矿物吸附水、层间水和结构水)的形式存在(Lewan等，1979；Yuan等，2022)。以往的研究认为温度是促进有机质裂解的主要因素，随着埋深的增加，温度逐渐升高，干酪根从生油阶段转变为生气阶段(Henderson等，1968；Tissot等，1974)。与此同时，随着埋藏压实等成岩演化过程的进行，黏土矿物水的占比逐渐升高(Boles和Franks，1979；Cai等，2018)。从早期浅埋藏阶段到晚期深埋藏阶段，随着含水量和水类型的变化，会对有机质裂解生烃的过程和产物有明显影响(图9)。近期研究(Cai等，2023)表明，烃源岩中的有机质主要以3种形态存在：(1) 以物理吸附在矿物表面或赋存在孔隙中的游离态可溶有机质；(2) 以化学吸附在黏土矿物中的矿物结合态有机质(即有机质-黏土矿物复合体)；(3) 以离散颗粒形式存在的不溶性结构颗粒有机质。已有研究指出，即便在高含水的早期阶段，黏土矿物仍能催化有机质的裂解，这与有机质与黏土矿物的接触方式密切相关(Vassoyevich等，1976)。在矿物结合态有机质(如MT-有机质复合体)中，有机质与矿物直接接触，孔隙水难以阻隔二者界面反应，MT可持续发挥催化作用(Kitanosono等，2018)(图9A)。然而，游离态或颗粒有机质分解过程受孔隙水含量和分布的影响较大，随着埋深增加，压实作用增强，导致烃源岩内的孔隙水逐渐被排出，这进而增大了有机质与黏土矿物的接触机会，促进有机质裂解，生成更多异构化烷烃(Tannenbaum和Kaplan，1985)(图9A、9C)。

当然，在实际的地质条件下，黏土矿物会随着埋藏温度上升和地质流体的作用发生矿物转变，其中MT向IT的转变最为常见(Li等，2015；Du等，2021b)(图9B)。在中深层埋藏条件下，MT发生IT化，导致黏土矿物B酸位点减少(Cai等，2022)，虽然在该体系中孔隙水的含量降低，有机质与黏土的接触增加，但B酸位点的减少使得异构烷烃生成能力下降。有机质的热裂解机制由碳正离子机制向自由基机制转变。尽管IT对有机质的催化裂解效果略低于MT，但深埋条件下较高的温度可弥补该不足，仍有利于有机质分解及低分子量烃类生成(Tissot等，1974；Pytte和Reynolds，1989)(图9A)。此外，前期的实验研究表明孔隙水对气态烃的生成起到了一定的促进作用(Seewald，2003；Gao等，2014)，然而近期(Wei等，2018)的研究指出，环境中的水对甲烷等气态烃类贡献有限，负责甲烷生成的催化位点位于疏水微环境，与水的接触较少。因此，在深埋藏时期，低含水量更有利于气态烃的生成。综合考虑，尽管黏土矿物的转化在深

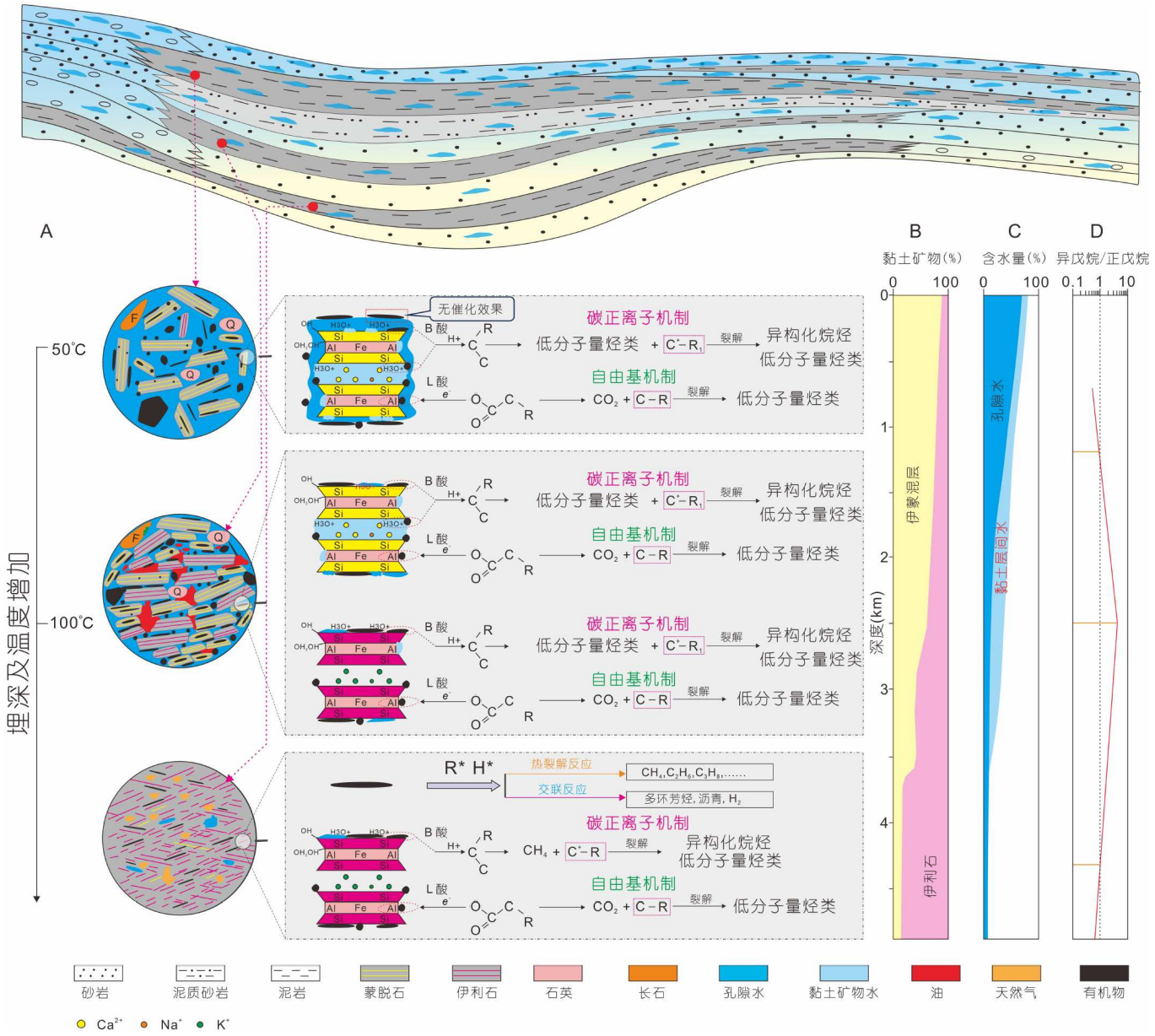

图 9　实际埋藏条件下不同埋深有机质裂解的演化模式图。(A) 埋深增加有机质裂解途径的演变；(B) 埋深增加黏土矿物转化，据Li等(2015)改编；(C) 埋深增加不同类型水的变化，据Burst(1969)改编；(D) 埋深增加异构烷烃/正构烷烃的比例变化，据Hunt(1984)改编

埋藏环境中降低了烷烃的异构化比例，但温度的升高，以及含水量的进一步降低则促进了有机质的裂解反应，显著提升了气态烃的产率。

本研究结论在地质实践中具有重要指导意义。例如，Hunt(1984)研究发现，在埋深小于2500 m的页岩中，气态烃中iC_5/nC_5比值随埋深增加而上升，表明异构化程度增强；但当埋深超过2500 m后，该比值反而下降，表明轻烃异构化作用减弱(Hunt，1984)(图9D)。这一趋势与本研究提出的机制相符：在浅部(<50 ℃)，由于水含量较高，异构化反应受限；随着温度升高至50–100 ℃，水含量下降，异构化作用增强(图9C)；在深层高演化阶段，随着MT含量的减少，异构化作用减弱，与此同时，随着埋深的增加，有机质的生烃作用由生油窗向生气窗转变，此时C_5组分以裂解为主，由于iC_5的热稳定性低于nC_5(Tissot等，1974；Foscolos和Powell，1979)，因此iC_5的裂解速率更快，这一协同效应也加剧了iC_5/nC_5比值的下降趋势(图9D)。此外，页岩中MT-有机质复合物的存在，可能使得即便在高含水环境下，催化活性依然得以部分维持。本研究结果有助于深化对干酪根热演化过程及烃类生成机制的理解。

5 结论

（1）有机质热裂解机制显著受控于含水量变化。在无外源水参与的体系中，不同脱水程度的MT，通过调控矿物结合水的种类和含量，改变反应路径，从而影响异构烷烃和CO_2的产量：250 ℃ MT-OA体系因矿物水脱除而暴露L酸位点，促进脱羧并生成更多CO_2；而150 ℃ MT-OA体系因层间单层水极化作用强，增加B酸位点，显著提升异构烷烃产率。相较之下，伊利石(IT-OA)因缺乏层间极化水，催化能力较弱，异构化效率低于MT体系。外源水引入(MT-OA-外源水体系)会削弱MT B酸位点的极化能力，减少有机质与固体酸位点之间的直接接触，进而降低OA分解效率。

（2）不同类型水对有机质裂解路径的控制具有显著差异。黏土矿物吸附水、层间水与外源水在热催化过程中存在本质区别。矿物层间水的极化作用通过形成B酸位点促进有机质裂解及异构化烷烃生成，矿物吸附水则通过动态平衡削弱层间水极化效应，并屏蔽部分L酸位点催化活性。外源水对裂解过程的抑制作用主要通过物理阻隔机制实现，含水量增加阻碍了OA与MT/IT的接触，矿物表面固体酸位不能为有机质裂解过程提供H^+，致使部分B酸位点失效，降低了OA的催化裂解效率，即使外部补充充足H^+也无法恢复催化效率，表明碳正离子机制必须依赖于矿物表面B酸酸位提供的H^+才能启动，有机质必须与黏土矿物接触才能发挥催化作用。

（3）地质环境中的水以孔隙水和黏土结合水两种形式存在，并在埋藏压实过程中影响烃类生成。随着埋深增加，孔隙水被逐渐排出，有机质与黏土矿物的接触增强，从而促进热解反应及异构烷烃的生成。然而，深部环境中MT发生IT化转变，导致催化活性下降，热解机制由碳正离子路径向自由基路径转变。尽管IT催化能力较弱，但较高的温度可弥补其不足，仍可促进有机质分解及气态烃的形成。这一机制合理解释了实际地层中烃类异构化随深度变化的规律：在浅埋藏时期(<50 ℃)水含量高，异构化反应受限；在50–100 ℃之间，水含量下降且有机质-矿物接触增强，异构化程度最大；而超过100 ℃后，尽管温度继续升高，MT含量下降，催化活性减弱，异构化能力再次降低。本研究建立了不同水含量条件下黏土矿物催化有机质生烃的机制模型，为深入理解干酪根热演化过程中的烃类生成提供了新视角与理论支持。

致谢 诚挚感谢两位审稿专家对稿件提出的非常有益的建议和意见，这使稿件质量得到了显著提升。

补充材料 补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责，详见网络版(http://earthcn.scichina.com)。

参考文献

宫宝安, 齐少梅. 1995. 水在蒙脱石中的吸附与脱除. 物理学报, 44: 157–163

王大志, 朱斌, 周贵恩, 等. 1987. 蒙脱石相变中(001)衍射线的消失和再现. 物理学报, 36: 1004–1009

王行信, 蔡进功, 包于进. 2006. 粘土矿物对有机质生烃的催化作用. 海相油气地质, 11: 27–38

Andjelkovic T, Perovic J, Purenović M, et al. 2006. A direct potentiometric titration study of the dissociation of humic acid with selectively blocked functional groups. Eclet Quim, 31: 39–46

Bañuelos J L, Borguet E, Brown Jr. G E, et al. 2023. Oxide– and silicate–water interfaces and their roles in technology and the environment. Chem Rev, 123: 6413–6544

Bell T E. 1986. Microstructure in mixed-layer illite/smectite and its relationship to the reaction of smectite to illite. Clays clay miner, 34: 146–154

Bérend I, Cases J M, François M, et al. 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ and Cs^+-exchanged forms. Clays clay miner, 43: 324–336

Boles J R, Franks S G. 1979. Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. SEPM J Sediment Res, 49: 55–70

Brown D R, Rhodes C N. 1997. Brønsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays. Catal Lett, 45: 35–40

Bu H, Yuan P, Liu H, et al. 2017. Effects of complexation between organic matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis. Geochim Cosmochim Acta, 212: 1–15

Burst J F. 1969. Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. AAPG Bull, 53: 73–93

Cai C, Cai J, Liu H, et al. 2023. Occurrence of organic matter in argillaceous sediments and rocks and its geological significance: A review. Chem Geol, 639: 121737

Cai J, Du J, Chen Z, et al. 2018. Hydrothermal experiments reveal the influence of organic matter on smectite illitization. Clays clay miner, 66: 28–42

Cai J, Du J, Chao Q, et al. 2022. Evolution of surface acidity during smectite illitization: Implication for organic carbon cycle. Mar Pet Geol, 138: 105537

Derkowski A, Kuligiewicz A. 2022. Thermal analysis and thermal reactions of smectites: A review of methodology, mechanisms, and kinetics. Clays clay miner, 70: 946–972

Du J, Cai J, Chao Q, et al. 2021a. Variations and geological significance of solid acidity during smectite illitization. Appl Clay Sci, 204: 106035

Du J, Cai J, Lei T, et al. 2021b. Diversified roles of mineral transformation in controlling hydrocarbon generation process, mechanism, and pattern. Geosci Front, 12: 725–736

Emmerich K, Plötze M, Kahr G. 2001. Reversible collapse and Mg^{2+} release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. Appl Clay Sci, 19: 143–154

Espitalié J, Senga Makadi K, Trichet J. 1984. Role of the mineral matrix during kerogen pyrolysis. Org Geochem, 6: 365–382

Faure P, Jeanneau L, Lannuzel F. 2006. Analysis of organic matter by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry in the presence of Na-smectite: When clay minerals lead to identical molecular signature. Org Geochem, 37: 1900–1912

Ferrage E, Lanson B, Sakharov B A, et al. 2007. Investigation of

dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. Am Mineral, 92: 1731–1743
Foscolos A E, Powell T G. 1979. Mineralogical and geochemical transformation of clays during burial-diagenesis (catagenesis): Relation to oil generation. Dev Sedimentol, 27: 261–270
Fripiat J J, Cruz-Cumplido M I. 1974. Clays as catalysts for natural processes. Annu Rev Earth Planet Sci, 2: 239–256
Galwey A K. 1972. The rate of hydrocarbon desorption from mineral surfaces and the contribution of heterogeneous catalytic-type processes to petroleum genesis. Geochim Cosmochim Acta, 36: 1115–1130
Gao L, Schimmelmann A, Tang Y, et al. 2014. Isotope rollover in shale gas observed in laboratory pyrolysis experiments: Insight to the role of water in thermogenesis of mature gas. Org Geochem, 68: 95–106
Goldstein T P. 1983. Geocatalytic reactions in formation and maturation of petroleum. AAPG Bull, 67: 152–159
Greensfelder B S, Voge H H, Good G M. 1949. Catalytic and thermal cracking of pure hydrocarbons: Mechanisms of reaction. Ind Eng Chem, 41: 2573–2584
Grim R E. 1968. Clay Mineralogy. 2nd ed. New York: McGraw-Hill. 596
He K, Zhang S C, Mi J K, et al. 2018. Pyrolysis involving *n*-hexadecane, water and minerals: Insight into the mechanisms and isotope fractionation for water-hydrocarbon reaction. J Anal Appl Pyrolysis, 130: 198–208
Heller-Kallai L, Aizenshtat Z, Miloslavski I. 1984. The effect of various clay minerals on the thermal decomposition of stearic acid under 'bulk flow' conditions. Clay miner, 19: 779–788
Henderson W, Eglinton G, Simmonds P, et al. 1968. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum. Nature, 219: 1012–1016
Hoering T C. 1984. Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. Org Geochem, 5: 267–278
Horsfield B, Douglas A G. 1980. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. Geochim Cosmochim Acta, 44: 1119–1131
Hu M, Cheng Z, Zhang M, et al. 2014. Effect of calcite, kaolinite, gypsum, and montmorillonite on Huadian oil shale kerogen pyrolysis. Energy Fuels, 28: 1860–1867
Huang W L, Bassett W A, Wu T. 1994. Dehydration and hydration of montmorillonite at elevated temperatures and pressures monitored using synchrotron radiation. Am Mineral, 79: 683–691
Hunt J M. 1984. Generation and migration of light hydrocarbons. Science, 226: 1265–1270
Jakobsen H J, Nielsen N C, Lindgreen H. 1995. Sequences of charged sheets in rectorite. Am Mineral, 80: 247–252
Johns W D. 1979. Clay mineral catalysis and petroleum generation. Annu Rev Earth Planet Sci, 7: 183–198
Johns W D, Shimoyama A. 1972. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. AAPG Bull, 56: 2160–2167
Jurg J W, Eisma E. 1964. Petroleum hydrocarbons: Generation from fatty acid. Science, 144: 1451–1452
Karod M, Hubble A H, Maag A R, et al. 2024. Clay-catalyzed *in situ* pyrolysis of cherry pits for upgraded biofuels and heterogeneous adsorbents as recoverable by-products. Biomass Conv Bioref, 14: 7873–7885
Katti K S, Sikdar D, Katti D R, et al. 2006. Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay-polycaprolactam nanocomposites: Experiments and modeling. Polymer, 47: 403–414
Kildgaard J V, Mikkelsen K V, Bilde M, et al. 2018. Hydration of atmospheric molecular clusters II: Organic acid-water clusters. J Phys Chem A, 122: 8549–8556
Kissin Y V. 1987. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of n-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. Geochim Cosmochim Acta, 51: 2445–2457
Kitanosono T, Masuda K, Xu P, et al. 2018. Catalytic organic reactions in water toward sustainable society. Chem Rev, 118: 679–746
Lanson B, Besson G. 1992. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. Clays clay miner, 40: 40–52
Lao Y, Korth J, Ellis J, et al. 1989. Heterogeneous reactions of 1-pristene catalysed by clays under simulated geological conditions. Org Geochem, 14: 375–379
Lei H, Shi Y, Guan P, et al. 1997. Catalysis of aluminosilicate clay minerals to the formation of the transitional zone gas. Sci China Ser D-Earth Sci, 40: 130–136
Lewan M D. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M H, Macko S A, eds. Organic Geochemistry: Principles and Applications. New York: Plenum Press, 419–442
Lewan M D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochim Cosmochim Acta, 61: 3691–3723
Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. 1979. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales. Science, 203: 897–899
Li Y, Cai J, Song G, et al. 2015. DRIFT spectroscopic study of diagenetic organic-clay interactions in argillaceous source rocks. Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr, 148: 138–145
Liu D, Yuan P, Liu H, et al. 2011. Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. Appl Clay Sci, 52: 358–363
Liu D, Yuan P, Liu H, et al. 2013. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH_3 adsorption system. Appl Clay Sci, 80–81: 407–412
Liu H, Yuan P, Qin Z, et al. 2013. Thermal degradation of organic matter in the interlayer clay-organic complex: A TG-FTIR study on a montmorillonite/12-aminolauric acid system. Appl Clay Sci, 80–81: 398–406
Liu Q, van Bokhoven J A. 2024. Water structures on acidic zeolites and their roles in catalysis. Chem Soc Rev, 53: 3065–3095
Madani A, Aznar A, Sanz J, et al. 1990. Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: Influence of thermal preactivation. J Phys Chem, 94: 760–765
Madejová J, Komadel P. 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Infrared methods. Clays clay miner, 49: 410–432
Magi M, Lippmaa E, Samoson A, et al. 1984. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. J Phys Chem, 88: 1518–1522
Mango F D. 2000. The origin of light hydrocarbons. Geochim Cosmochim Acta, 64: 1265–1277
Martin-Vivaldi J L M, MacEwan D M C, Rodriguez Gallego M. 1963. Effects of thermal treatment on the c-axial dimension of montmorillonite as a function of the exchange cation. In: Proceedings of International Clay Conference. Stockholm. 45–51
Odom I E. 1984. Smectite clay minerals: Properties and uses. Philos Trans R Soc Lond Ser A-Math Phys Eng Sci, 311: 391–409
Okuhara T. 2002. Water-tolerant solid acid catalysts. Chem Rev, 102: 3641–3666
Pálková H, Madejová J, Zimowska M, et al. 2010. Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution. Microporous Mesoporous Mater, 127: 237–244
Pan C, Geng A, Zhong N, et al. 2008. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals. 1. Gas components. Energy Fuels, 22: 416–427
Pan C, Geng A, Zhong N, et al. 2009. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Amounts and compositions of bitumen and liquid hydrocarbons. Fuel, 88: 909–919
Pan C, Geng A, Zhong N, et al. 2010. Kerogen pyrolysis in the presence and absence of water and minerals: Steranes and triterpenoids. Fuel, 89: 336–

345
Pytte A M, Reynolds R C. 1989. The thermal transformation of smectite to illite. In: Naeser N D, McCulloh T H, eds. Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case Histories. New York: Springer, 133–140
Reddy C R, Bhat Y S, Nagendrappa G, et al. 2009. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. Catal Today, 141: 157–160
Ritz M, Vaculíková L, Kupková J, et al. 2016. Different level of fluorescence in Raman spectra of montmorillonites. Vibal Spectr, 84: 7–15
Sarı A, Biçer A, Karaipekli A. 2009. Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid-liquid phase change materials. Mater Lett, 63: 1213–1216
Sato T, Murakami T, Watanabe T. 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. Clays clay miner, 44: 460–469
Schulten H R, Leinweber P, Theng B K G. 1996. Characterization of organic matter in an interlayer clay-organic complex from soil by pyrolysis methylation-mass spectrometry. Geoderma, 69: 105–118
Seewald J S. 2003. Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. Nature, 426: 327–333
Shimoyama A, Johns W D. 1971. Catalytic conversion of fatty acids to petroleum-like paraffins and their maturation. Nat Phys Sci, 232: 140–144
Sieskind O, Joly G, Albrecht P. 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: Superacid effect of clay minerals. Geochim Cosmochim Acta, 43: 1675–1679
Stalker L, Farrimond P, Larter S R. 1994. Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO_2 precursors) during kerogen maturation. Org Geochem, 22: 477–486
Sun G K, Young J F, Kirkpatrick R J. 2006. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. Cement Concrete Res, 36: 18–29
Tannenbaum E, Kaplan I R. 1985. Role of minerals in the thermal alteration of organic matter—I: Generation of gases and condensates under dry condition. Geochim Cosmochim Acta, 49: 2589–2604
Theng B K G. 2024. The chemistry of clay-organic reactions. Boca Raton: CRC Press. 78
Theng B K G, Churchman G J, Newman R H. 1986. The occurrence of interlayer clay-organic complexes in two New Zealand soils. Soil Sci, 142: 262–266
Thomas J M, Klinowski J. 1985. The study of aluminosilicate and related catalysts by high-resolution solid-state NMR spectroscopy. Adv Catal, 33: 199–374
Tissot B P, Durand B, Espitalié J, et al. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. AAPG Bull, 58: 499–506
Tong Y, Xiang H, Jiang J, et al. 2024. Interfacial interactions between minerals and organic matter: Mechanisms and characterizations. Chemosphere, 359: 142383
Vandenbroucke M, Largeau C. 2007. Kerogen origin, evolution and structure. Org Geochem, 38: 719–833
Vassoyevich N B, Burlin Y K, Konyukhov A I, et al. 1976. The role of clays in oil formation. Int Geol Rev, 18: 125–136
Wang H, Shibue T, Komine H. 2020. Hydration and dehydration of water of bentonite: A solid-state 1H magic-angle spinning NMR study. Chem Phys, 536: 110796
Wang Y, Lin M, Cao Y, et al. 2021. Experimental research on the influence of heterogeneous distribution of oil and water on calcite cementation from external sources during multiple oil emplacements in clastic reservoirs. Mar Pet Geol, 128: 105006
Webb S W, Stanley D A, Scheiner B J. 1986. Thermal analysis of ion-exchanged montmorillonite. Particulate Sci Tech, 4: 131–142
Wei L, Schimmelmann A, Mastalerz M, et al. 2018. Catalytic generation of methane at 60–100 ℃ and 0.1–300 MPa from source rocks containing kerogen Types I, II, and III. Geochim Cosmochim Acta, 231: 88–116
Wu T C, Bassett W A, Huang W L, et al. 1997. Montmorillonite under high H_2O pressures; stability of hydrate phases, rehydration hysteresis, and the effect of interlayer cations. Am Mineral, 82: 69–78
Xie W M, Wang J, Fu L J, et al. 2020. Evolution of the crystallographic structure and physicochemical aspects of rectorite upon calcination. Appl Clay Sci, 185: 105374
Yuan G, Cao Y, Zan N, et al. 2019. Coupled mineral alteration and oil degradation in thermal oil-water-feldspar systems and implications for organic-inorganic interactions in hydrocarbon reservoirs. Geochim Cosmochim Acta, 248: 61–87
Yuan G H, Jin Z H, Cao Y C, et al. 2022. Evolution of $n$$C_{16}H_{34}$-water-mineral systems in thermal capsules and geological implications for deeply-buried hydrocarbon reservoirs. Geosci Front, 13: 101322
Yuan P, Liu H, Liu D, et al. 2013. Role of the interlayer space of montmorillonite in hydrocarbon generation: An experimental study based on high temperature-pressure pyrolysis. Appl Clay Sci, 75–76: 82–91
Zheng Y, Zaoui A, Shahrour I. 2010. Evolution of the interlayer space of hydrated montmorillonite as a function of temperature. Am Mineral, 95: 1493–1499
Zhu X, Cai J, Liu W, et al. 2016. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: Significance for petroleum geology and carbon cycle. Int J Coal Geol, 160–161: 1–10

（责任编委：刘全有）