

鄂尔多斯盆地石炭系本溪组煤岩干酪根化学结构及分子模型

杨伟伟^{1,2}, 范立勇¹, 王兆洋³, 张斌^{2,4}, 高娟琴¹, 丁修建⁵, 何磊³, 乔锦琪³, 罗情勇³, 张水昌^{2,4}

[1. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西 西安 710018; 2. 怀柔实验室新疆研究院, 新疆 乌鲁木齐 830000; 3. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 4. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 5. 中国石油大学(华东)地球科学学院, 山东 青岛 266580]

摘要:干酪根类型是控制烃类产物特征的关键因素。鄂尔多斯盆地石炭系本溪组作为中国深层煤层气勘探的重要目标层位, 其内发育的Ⅲ型与Ⅱ₂型干酪根在生烃潜力上差异显著。然而, 致使其差异的化学结构本质尚不明确, 制约了对生烃机理与资源潜力的深入认识。以本溪组8#低熟煤岩为研究对象, 综合运用总有机碳含量分析、岩石热解、有机元素测定、有机岩石学观察、固体¹³C核磁共振(¹³CNMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)等多种技术手段, 系统表征了Ⅱ₂型与Ⅲ型干酪根的化学结构差异。结果表明, 两类干酪根虽均以芳香碳骨架为主体, 但其结构组成迥异。Ⅱ₂型干酪根具有较高的氢/碳原子数比(H/C)、丰富的脂肪族和长链亚甲基结构(-CH₂-), 显示出强的液态烃生成潜力; 而Ⅲ型干酪根则以高比例芳香碳、丰富的芳香簇、含氧官能团(C-O)和甲基结构(-CH₃)为特征, 更倾向于生成气态烃。在此基础上, 构建了用于表征干酪根的可视化二维分子结构模型(Ⅱ₂型: C₁₈₆H₂₁₇O₃₀N₃S; Ⅲ型: C₁₇₈H₁₅₇O₂₉N₃S₂), 并进一步建立了可靠的三维聚集态分子模型, 为深入理解两类干酪根的化学本质差异提供了结构依据。

关键词:分子模型; 化学结构; 干酪根; 煤岩; 本溪组; 石炭系; 鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

Chemical structure characterization and molecular model construction of kerogen types in coal rocks from the Carboniferous Benxi Formation, Ordos Basin

YANG Weiwei^{1,2}, FAN Liyong¹, WANG Zhaoyang³, ZHANG Bin^{2,4}, GAO Juanqin¹, DING Xiujian⁵, HE Lei³, QIAO Jinqi³, LUO Qingyong³, ZHANG Shuichang^{2,4}

(1. Research Institute of Exploration and Development, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, China; 2. Xinjiang Research Institute of the Huairou Laboratory, Urumqi, Xinjiang 830000, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 4. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China; 5. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: Kerogen type is a key factor controlling the nature of hydrocarbon generation products. The Benxi Formation in the Ordos Basin contains coal seams with Type Ⅲ and Type Ⅱ₂ kerogens, representing an important target for deep coalbed methane exploration in China. The chemical structure basis underlying the significant differences in hydrocarbon generation potential between these two kerogen types, however, remains poorly constrained. This knowledge gap hinders a deeper understanding of the hydrocarbon generation mechanisms and resource potential. This study systematically characterized the chemical structural differences between Type Ⅱ₂ and Type Ⅲ kerogens in low-maturity coal rocks from the No. 8 coal seam of the Benxi Formation using integrated analytical techniques, including total organic carbon (TOC) analysis, Rock-Eval pyrolysis, organic elemental analysis, organic petrology, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³CNMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron

收稿日期: 2026-05-30; 修回日期: 2026-06-11。

第一作者简介: 杨伟伟(1985—), 女, 正高级工程师, 石油与天然气地质学。E-mail: weiwei_8501@126.com。

通信作者简介: 张水昌(1961—), 男, 中国科学院院士, 石油与天然气地质学。E-mail: sczhang@petrochina.com.cn。

基金项目: 中国石油天然气集团有限公司科技项目(2025DJ102); 国家油气重大专项(2025ZD1400200); 甘肃省重点研发计划-工业类资助项目(24YFGM002)。

spectroscopy (XPS). The research results revealed that although both kerogen types are dominated by aromatic carbon skeletons, they differ markedly in structural composition. The Type II₂ kerogen features a higher hydrogen-to-carbon (H/C) atomic ratio, abundant aliphatic structures, and long-chain methylene groups ($-\text{CH}_2-$), indicating strong potential for liquid hydrocarbon generation. In contrast, the Type III kerogen is characterized by a high proportion of aromatic carbon, abundant aromatic clusters, oxygen-containing functional groups ($\text{C}-\text{O}$), and methyl structures ($-\text{CH}_3$), suggesting a tendency for gaseous hydrocarbon generation. On this basis, two-dimensional visualized molecular structural models (Type II₂: $\text{C}_{186}\text{H}_{217}\text{O}_{30}\text{N}_3\text{S}$; Type III: $\text{C}_{178}\text{H}_{157}\text{O}_{29}\text{N}_3\text{S}_2$) were constructed, followed by the establishment of structurally reliable three-dimensional aggregated models for the kerogens, providing a structural basis for understanding the fundamental chemical structural differences between the two kerogen types.

Key words: molecular model, chemical structure, kerogen, coal rock, Benxi Formation, Carboniferous, Ordos Basin

引用格式: 杨伟伟, 范立勇, 王兆洋等. 鄂尔多斯盆地石炭系本溪组煤岩干酪根化学结构及分子模型[J]. 石油与天然气地质, DOI: 10. 11743/oggXXXXX01.

YANG Weiwei, FAN Liyong, WANG Zhaoyang, et al. Chemical structure characterization and molecular model construction of kerogen types in coal rocks from the Carboniferous Benxi Formation, Ordos Basin[J]. Oil & Gas Geology, DOI: 10. 11743/oggXXXXX01.

近年来, 中国石油天然气集团和中国石油化工集团成功突破了传统煤层气勘探深度(埋深 1 500 m 以浅)的限制, 开辟了深层煤层气勘探的新领域^[1-4]。然而, 这类新型非常规天然气的基础地质理论尚显薄弱^[3-4]。其中, 煤岩干酪根热演化过程中的生烃机理, 被视为深层煤层气开发亟须解决的关键科学问题之一^[2-4]。干酪根作为生烃母质, 其化学结构特征直接决定了烃类产物的组成及生烃潜力^[5-8]。因此, 揭示不同类型干酪根的分子结构组成, 是深入理解煤岩生烃机理的重要基础^[1-8]。

鄂尔多斯盆地是中国最大的深层煤层气生产基地, 其中石炭系本溪组煤层因储集厚度较大、资源量达万亿立方米而备受关注^[1-4]。该套煤层的有机质类型以Ⅲ型干酪根为主, 而Ⅱ₂型干酪根主要分布于盆地边缘的低成熟区域, 其发育与富含类脂组的煤岩密切相关^[2-6]。两类煤岩干酪根的显微组分组成相似, 均以镜质组占绝对优势, 类脂组与惰质组次之^[2-6]。然而, 生烃热模拟实验表明, 两类干酪根煤岩的生烃潜力存在显著差异^[2, 4, 6]: Ⅱ₂干酪根在生油窗内具有较强的生油能力, 而Ⅲ型干酪根生、排烃过程则以生气为主^[2, 4, 6]。这种因干酪根类型不同而导致的生烃产物分异现象, 尚未从化学结构层面得到揭示, 也缺乏分子尺度上表征其生烃潜力差异的直接证据。

精细表征干酪根分子结构, 需综合运用固体碳核磁共振波谱(¹³C NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)、以及 X 射线衍射(XRD)等光谱学与衍射技术^[7-13]。这些技术能够获取碳骨架、官能团组成、元素化学态及微晶结构等关键参数, 为分子模型的构建提供结构约束。前

人已基于这些手段解析了多种煤岩的分子结构特征, 并构建了相应模型^[7-14]。然而, 现有工作多聚焦于单一煤岩的结构解析^[10-14], 针对不同干酪根类型(如Ⅱ₂型与Ⅲ型)在分子结构层面的对比研究尚未见报道。此外, 受沉积环境、母质来源及煤化作用等多因素制约, 煤岩分子结构呈现极强的复杂性与非均质性, 具有显著的区域专属性^[7-14]。因此, 亟需针对鄂尔多斯盆地富煤地层开展主力干酪根的化学结构及分子模型系统性对比研究, 以揭示其生烃潜力差异的结构本质。

本文综合运用常规地球化学、有机岩石学、衍射学及光谱学技术, 系统解析了本溪组低熟煤岩中Ⅱ₂型与Ⅲ型干酪根的化学结构差异, 并构建了可视化分子模型, 旨在从分子尺度揭示二者生烃潜力的内在区别。所构建的三维干酪根模型将为后续开展分子热动力学模拟, 进而探究煤岩的生烃路径与产物差异、揭示其微观反应机制提供关键桥梁。

1 地质背景

鄂尔多斯盆地位于华北板块西部边缘, 总面积约 $37 \times 10^4 \text{ km}^2$, 煤系天然气探明地质储量达 $32.46 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[2-4]。盆地可划分为晋西挠褶带、伊盟隆起、伊陕斜坡、天环坳陷、渭北隆起和西缘冲断带 6 个一级构造单元(图 1a)。晚石炭世—早二叠世, 盆地发育了自北向南展布的三角洲平原、三角洲前缘和浅海潟湖等沉积体系^[15-18]。该时期地处低纬度温暖潮湿气候带, 木本植物繁盛^[17], 因而发育了 10 套工业煤层。这些煤层主要赋存于上石炭统本溪组及下二叠统太原组和山

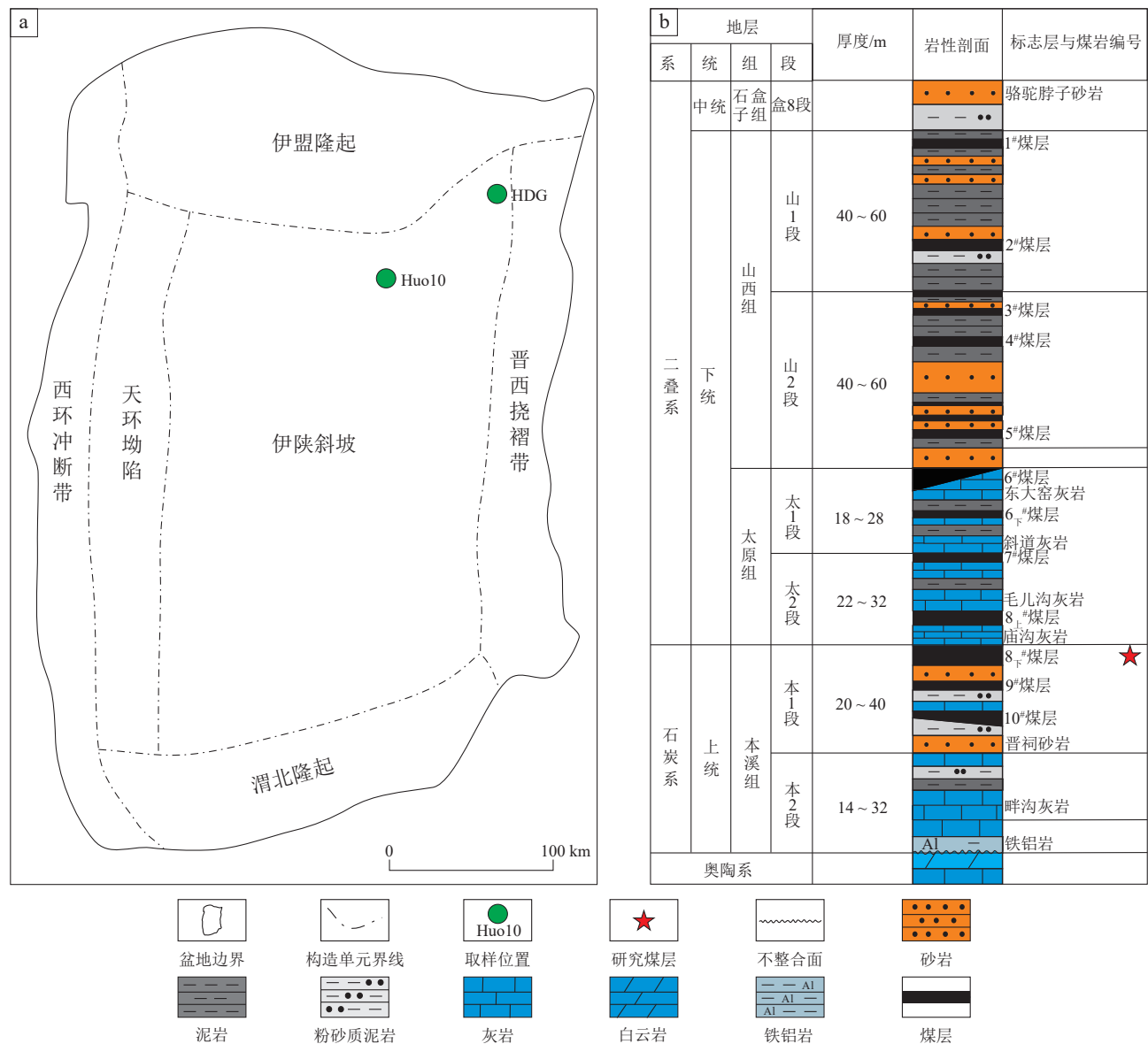


图1 鄂尔多斯盆地构造单元(a)与地层综合柱状图(b)(据文献[3]修改)

Fig. 1 Structural unit division (a) and composite stratigraphic column (b) of the Ordos Basin (modified after reference [3])

西组地层中(图1b)。

8#煤层位于本溪组与太原组交界处(图1b),埋深介于500 m~4 000 m,厚度为0~12 m,有机质成熟度以高-过成熟为主^[16]。该煤层厚度呈东厚、西薄之势,是盆地内连续性最好、稳定性最强且生烃潜力最大的煤层^[6]。成煤环境自NE向SW呈现规律性变化:东北部—中部为三角洲平原、河道间湾和前缘地带发育的湿地森林沼泽和覆水森林沼泽环境,植物繁茂,河道的横向迁移形成了大面积泥炭沉积,进而演化形成巨厚煤层^[13-14];南部则为障壁海岸—潟湖沉积体系中的开阔水域漂浮沼泽环境,大量浅水成煤植物发育,最终演化形成广泛分布的薄煤层^[15-16]。

2 材料和方法

2.1 样品与预处理

两块样品分别采自伊陕斜坡的HDG剖面和Huo10井(埋深2 060.92 m)(图1b)。每块煤岩均分为2份:一份粉碎至粒径小于200目以下,用于基础地球化学分析与分子结构参数测定;另一份沿垂直层理方向切割成尺寸2 cm×2 cm的块状,经透明环氧树脂包裹固化后,按ISO 7404-3标准^[19]进行抛光,用于有机岩石学分析。

2.2 基础地球化学

总有机碳含量(*TOC*)和岩石热解分析使用LECO CS230碳硫分析仪和OGE-II分析仪测定,详细实验步骤详见文献[20]。有机元素含量测定使用Elementar vario Micro cube元素分析仪,实验流程如下:15 mg样品,在1 150 °C富氧条件下燃烧,生成的CO₂、H₂O、NO_x和SO₂气体经高纯氮气载入吸附-解吸柱,由热导检测器依次定量测定C、H、N和S元素含量。O元素测定则另取15 mg样品置于含碳裂解管中,在1 450 °C无氧条件下燃烧裂解,转化为CO气体后进行定量。

2.3 有机岩石学

采用配备50倍油浸物镜的Leica DM-4500P显微镜进行显微组分定量分析,具体计数流程详见文献[20]。镜质体反射率(*R_o*)使用MPV-SP光度计测定,并以蓝宝石(*R_o* = 0.589%)和钇铝石榴石(*R_o* = 0.889%)作为校准标准。

2.4 X射线衍射分析

XRD分析采用Bruker D8 ADVANCE衍射仪(Cu-K α 辐射, λ = 1.541 8 Å)。实验流程如下:称取20 mg样品,在40 kV电压和40 mA电流条件下,以2°/min的扫描速率,于5°~90°(2 θ)衍射角范围内采集衍射数据。

2.5 光谱学分析

固体¹³C NMR实验在Bruker-600 M谱仪上采用交叉极化和魔角旋转模式完成,测试条件为:¹³C共振频率100.62 MHz,转速10 kHz,谱宽50 kHz,弛豫延迟时间3 s,扫描次数2 400次,接触时间1 ms。FTIR分析采用Thermo Scientific Nicolet iS5光谱仪,扫描波数范围400~4 000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,信噪比为50 000:1,累加扫描32次。XPS测试使用Thermo

Scientific ESCALAB 250Xi型能谱仪。使用单色化Al-K α 射线源(入射光子能量 $h\nu$ = 1 486.6 eV),通能20 eV,步长0.05 eV,所得谱图以碳的C1s峰(结合能 BE = 284.6 eV)进行校准。

3 结果和讨论

3.1 煤岩干酪根化学结构特征

3.1.1 基础地球化学特征

样品HDG的*TOC*(60.46%)和生烃潜量(*S₁* + *S₂*)(133.58 mg/g)均高于样品Huo10(分别为53.30%和28.29 mg/g),表明前者有机质丰度更高(表1)。两者氢指数(*HI*)分别为220 mg/g和48 mg/g,据此判定干酪根类型依次为Ⅱ₂型与Ⅲ型^[21];二者的O/C原子数比值相近(分别为0.161和0.164),而H/C原子数比值差异显著(分别为1.063和0.834),亦支持上述分类结果^[21]。显微组分组成进一步佐证了这一判别(表1):样品HDG虽以镜质组为主(含量57.29%),但类脂组含量丰富(33.15%)(图2a,b;表1)。样品Huo10同样以镜质组为主(含量50.20%),但惰质组含量较高(34.23%)(图2c,d;表1)。众所周知,成熟度影响有机质向烃类的转化进程,进而制约光谱法解析干酪根结构差异的可靠性^[21]。本研究两类煤岩分别处于未熟和低成熟阶段(表1),适宜用于揭示煤岩初始生烃潜力^[21]。XRD物相分析表明,两样品中矿物组成均以高岭石[Al₂Si₂O₅(OH)₄]为主(图2e)。

3.1.2 有机碳骨架分布

两类干酪根的¹³C NMR谱图在化学位移(0~90) × 10⁻⁶, (90~165) × 10⁻⁶和(165~220) × 10⁻⁶处呈现明显的特征信号(图3a,b),分别归属于脂肪碳(*f_{al}*)、芳香碳

表1 鄂尔多斯盆地样品HDG和Huo10煤岩基础地球化学特征

Table 1 Basic geochemical characteristics of coal rock samples HDG and Huo10 from the Ordos Basin

样品编号	<i>TOC</i> /%	(<i>S₁</i> + <i>S₂</i>)/(mg/g)	<i>T_{max}</i> /°C	<i>HI</i> /(mg/g)	<i>R_o</i> /%	L含量/%	V含量/%	I含量/%	M含量/%	干酪根类型
HDG	60.46	133.58	434	220	0.44	33.15	57.29	7.42	2.12	Ⅱ ₂ 型
Huo10	53.30	28.29	446	48	0.85	8.37	50.20	34.23	7.20	Ⅲ型
样品编号	C含量/%	H含量/%	O含量/%	N含量/%	S含量/%	H/C	O/C	N/C	S/C	干酪根类型
HDG	59.49	5.27	12.80	1.15	0.80	1.063	0.161	0.017	0.005	Ⅱ ₂ 型
Huo10	35.54	2.47	7.78	0.65	1.18	0.834	0.164	0.016	0.012	Ⅲ型

注:*TOC*为总有机碳含量;*S₁* + *S₂*为*S₁*(游离烃)和*S₂*(热解烃)含量之和,即生烃潜量,表示单位质量烃源岩的产油潜力;*T_{max}*为最高热解峰温;*HI*为氢指数;*R_o*为镜质体反射率;L为类脂组;V为镜质组;I为惰质组;M为矿物;C、H、O、N和S分别为碳、氢、氧、氮和硫元素;H/C、O/C、N/C和S/C分别为氢/碳、氧/碳、氮/碳和硫/碳原子数比(摩尔比)。

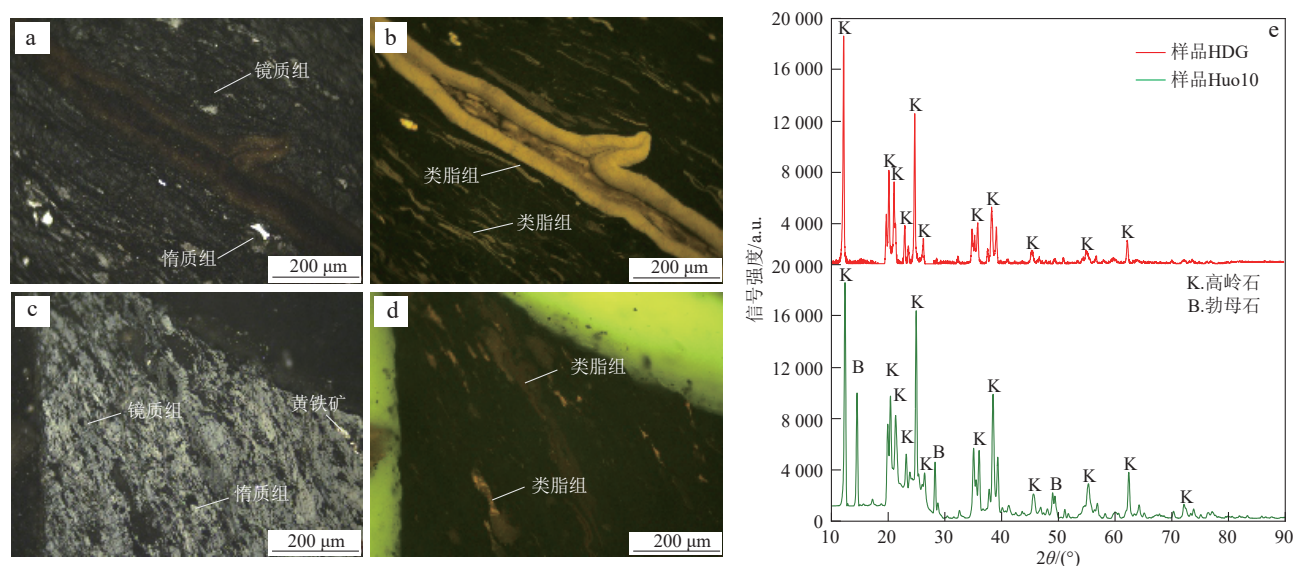


图2 鄂尔多斯盆地本溪组不同干酪根有机岩相学特征与矿物组成

Fig. 2 Organic petrographic characteristics of different kerogen types and mineral compositions in the Benxi Formation, Ordos Basin

a. 样品 HDG 反射光显微照片, 普通薄片; b. 样品 HDG 同视域荧光显微照片, 普通薄片; c. 样品 Huo10 反射光显微照片, 普通薄片; d. 样品 Huo10 同视域荧光显微照片, 普通薄片; e. 样品矿物组成 (θ 为布拉格角)

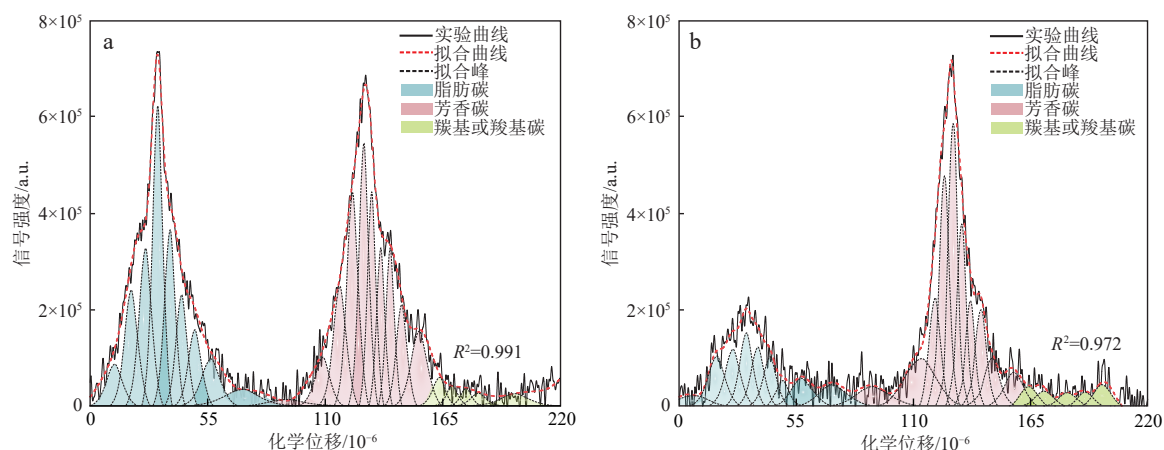
图3 鄂尔多斯盆地本溪组样品 HDG(a)和样品 Huo10(b)干酪根的¹³C NMR 谱图与分峰拟合

Fig. 3 ¹³C NMR spectra and peak-fitting results of kerogen from samples HDG (a) and Huo10 (b) of the Benxi Formation, Ordos Basin

(f_{ar})以及羧基($-\text{COOH}$)碳或羰基($\text{C}=\text{O}$)碳^[7-13]。两者的最强峰均出现在 $(90 \sim 165) \times 10^{-6}$ 处,相对占比分别为51.79%(样品 HDG)和62.74%(样品 Huo10),表明两类干酪根中的有机碳主要以芳香结构形式赋存(图3a,b)。然而,样品 HDG 中甲基碳($-\text{CH}_3$)、亚甲基碳($-\text{CH}_2-$)和叔碳+季碳的总占比(39.05%)显著高于样品 Huo10(23.00%)(图3a,b),说明Ⅱ₂型干酪根比Ⅲ型干酪根含有更丰富的脂肪碳结构。此外,样品 HDG 的平均亚甲基链长($C_n = 3.83$)和脂肪链支化度($BI = 0.31$)明显高于样品 Huo10(分别为1.90和0.27),说明Ⅱ₂型干酪根的脂肪碳多呈链状或环状结构^[11-12](图3a,b)。两类煤岩在化学位移 $(60 \sim 90) \times$

10^{-6} 处(含氧脂肪碳)的占比分别为4.00%和5.15%;在 $(165 \sim 220) \times 10^{-6}$ 处(羰基或羧基)的占比分别为6.92%和7.33%,表明二者含氧结构占比较少。同时,相较于Ⅱ型干酪根,Ⅲ型干酪根含氧结构占比居多。

质子化芳香碳(f_{ar}^H)反映了芳香环上未被取代的碳位点数量,其占比越高,表明桥接芳碳(f_{ar}^B)、烷基侧链(f_{ar}^P)或含氧官能团(f_{ar}^O 与 f_{ar}^C)的取代程度越低,反之亦然^[11-13]。样品 HDG 与 Huo10 的 f_{ar}^H 分别为25.11%和33.22%,结合脂肪碳结构占比、芳环取代度参数(δ : 0.30与0.26)以及芳香缩合度(X_{BP} : 0.21与0.24),表明Ⅱ₂型干酪根芳环上的取代位点多、连接较长烷基侧链,而Ⅲ型干酪根芳香簇缩合度更高、多存在短链烷

基。以往分子动力学热模拟显示,脂肪族中 $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-\text{CH}-$ 等弱键的优先断裂是液态烃生成的微观机制^[22-23],Ⅱ₂型干酪根中较高的亚甲基链长与脂肪链支化度,表明其富含易于断裂的长链结构,从而在生油窗内具备较强的液态烃生成能力。与之相比,Ⅲ型干酪根以短脂肪链与高芳香缩合度为特征,其刚性碳骨架热稳定性显著增强,裂解所需活化能更高^[12],因而在热演化过程中呈现“少油多气”的特征。

3.1.3 官能团类型

两种干酪根的FTIR谱图识别出7个区域:芳香族C-H伸缩振动、碳-氧单键C-O伸缩振动、脂肪族C-H弯曲振动、芳香环C=C骨架振动、羰基C=O伸缩振动、脂肪族C-H伸缩振动和羟基O-H伸缩振动(图4a,b)。样品HDG与Huo10在波数700~900 cm^{-1} 处反映芳香邻位取代H程度的信号强度差异显著(2.40%与10.49%),表明Ⅱ₂型干酪根芳香环上更多的H原子位被其他基团取代,结果与 ^{13}C NMR的化学位移(δ)参数相吻合(图4c)。参数 $I(I = A_{700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}}/A_{2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}}$,A代

表波长范围)用于反映芳香结构与脂肪结构的相对比例^[13]。样品HDG与Huo10的 I 值分别为0.23和6.78,表明前者脂肪族C-H基团更为丰富,后者则相对贫乏。参数 $A(A = A_{2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}}/A_{1600 \text{ cm}^{-1}})$ 进一步印证上述结论^[13],样品HDG的 A 值(0.33)明显高于样品Huo10(0.21),进一步支持Ⅱ₂型干酪根脂肪族C-H结构更多,而Ⅲ型干酪根结构相对匮乏。此外,基于FTIR计算的两类干酪根芳碳率 $[f_{\text{ar-F}} = 1 - (H_{\text{al}}/H \times \text{H/C}) / (H_{\text{al}}/C_{\text{al}})]$ (H_{al} 代表脂肪氢占总氢的比例; $H_{\text{al}}/H = A_{2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}} / (A_{2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}} + A_{700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}})$; $H_{\text{al}}/C_{\text{al}} = 1.80$)^[24]分别为55.27%和94.05%,再次验证了上述结论。同时,用于评估有机质脂肪链的平均长度指数 CH_2/CH_3 ($\text{CH}_2/\text{CH}_3 = A_{2900 \sim 2940 \text{ cm}^{-1}}/A_{2940 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}}$)也支持上述结论^[24-27],其中Ⅱ₂型与Ⅲ型干酪根的 CH_2/CH_3 值分别为2.90和2.14(图4e)。从生烃机制看,石油烃类主要由脂肪族结构的链烷烃与环烷烃裂解生成^[22-23],Ⅱ₂型干酪根中富含的长链C-H脂肪基团正是生成液态烃的关键前驱体。然而,Ⅲ型干酪根存在更多短脂肪链官能团才导致生油潜力相对较弱^[22-23]。

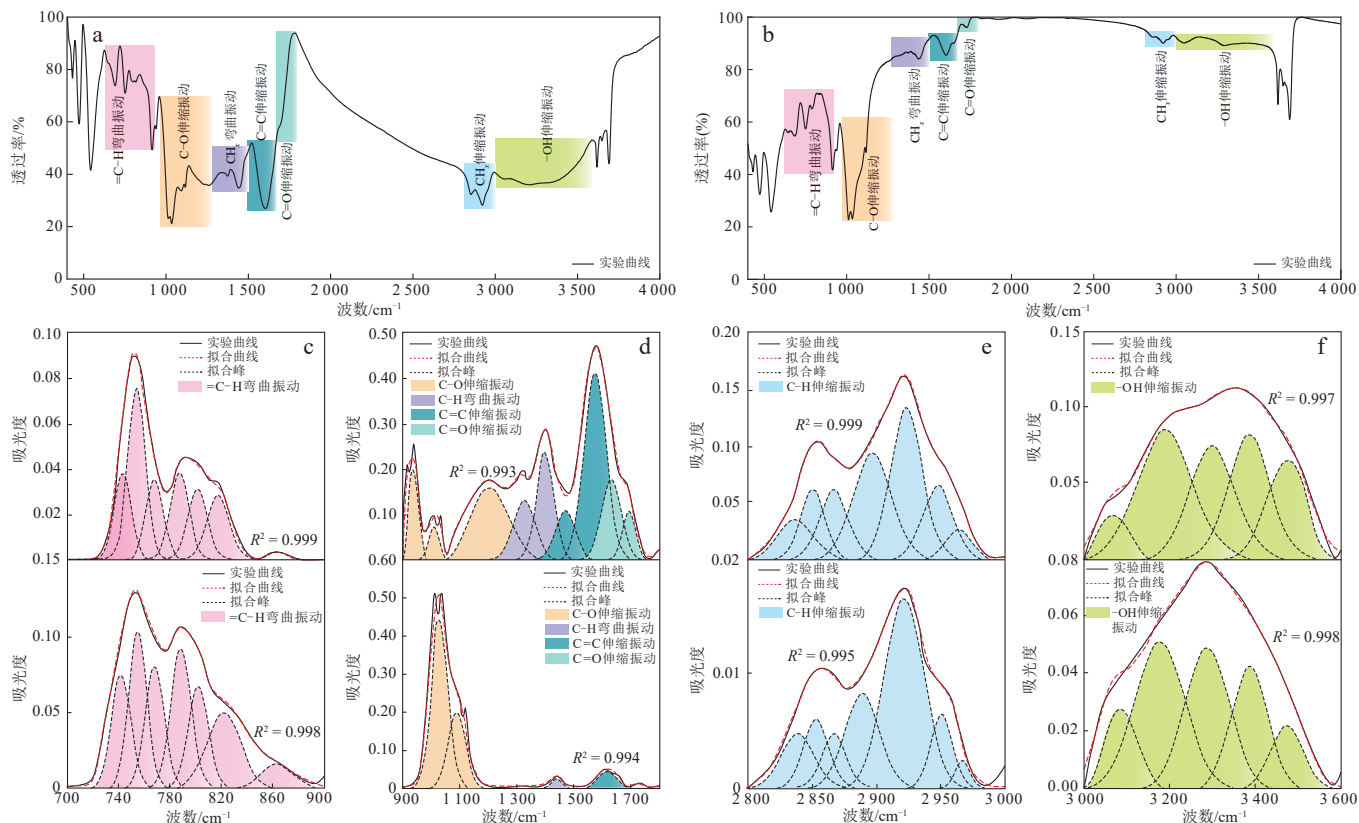


图4 鄂尔多斯盆地本溪组不同干酪根的FTIR谱图与分峰拟合

Fig. 4 FTIR spectra and peak fitting of different kerogen types in the Benxi Formation, Ordos Basin

a. 样品HDG的FTIR实验谱图;b. 样品Huo10的FTIR实验谱图;c. 样品HDG和Huo10在700~900 cm^{-1} 波数段的分峰拟合;d. 样品HDG和Huo10在900~1700 cm^{-1} 波数段的分峰拟合;e. 样品HDG和Huo10在2800~3000 cm^{-1} 波数段的分峰拟合;f. 样品HDG和Huo10在3000~3600 cm^{-1} 波数段的分峰拟合(在c—f图中,上图为样品HDG,下图为样品Huo10)

样品 HDG 的 C-O 结构比例 (19.36%) 远低于样品 Huo10 (50.87%), 而 C=O 结构比例 (10.15%) 显著高于后者 (0) (图 4d)。这一差异造成两者热演化路径的分异: 因为 C=O 结构在生烃阶段易发生脱羧反应释放 CO_2 增强有机质生烃潜力^[22]; 同时作为脂链间交联桥键, 在主生油窗断裂时释放长链烷基, 提升液态烃产率^[22]。然而, C-O 结构热稳定性较高, 其裂解主要贡献轻烃与酚类化合物, 并在高成熟阶段参与缩合反应, 促进芳构化与焦沥青形成^[22-23]。两类煤岩羟基含量相近 (分别为 24.39% 和 27.88%), 均以环状羟基和醚氧键羟基 (O-OH) 为主 (含量分别为 13.41% 和 16.38%), 自缔合羟基 (OH-OH) 次之 (含量分别为 5.52% 和 6.33%), N-OH 氢键 (含量分别为 1.46% 和 2.61%) 最少 (图 4f)。羟基通常脱落直接生成 H_2O , 并通过降低 O/C 原子数比与解聚大分子结构间接促进生烃^[22], 鉴于其在两者中丰度相近, 暗示其对生烃差异的贡献应属有限。

3.1.4 元素化学态

XPS 分析显示, 煤岩中 S2p, C1s, N1s 和 O1s 的结合能区间分别为 162 ~ 172, 280 ~ 295, 396 ~ 404 和 528 ~ 538 eV (图 5a, b)^[13, 27]。其中, C1s 与 O1s 谱图峰形较为

平坦 (图 5d, f), N1s 和 S2p 因含量较低导致信噪比较低差 (图 5c, e)^[13]。显示结果与 FTIR 光谱分析一致 (图 4d), C-O 结构 (含量分别为 27.25% 与 26.50%) 是两种干酪根中碳-氧键的主要赋存形态, 而羰基 (C=O) (含量分别为 8.20% 与 10.52%) 与羧基 (COO^-) (含量分别为 3.88% 与 5.28%) 结构含量较低。两者氮原子主要以氨基、吡咯氮和吡啶氮形式少量存在 (图 5e), 在热演化过程中主要释放 N_2 或 NH_3 , 并在缩合过程中并入芳香稠环结构^[12], 推断其对烃类生成的贡献较弱。硫形态分布呈现差异: II₂ 干酪根以砷型硫为主 (含量 0.31%), 硫醇与硫醚为辅 (含量 0.16%), III 型干酪根以硫醇和硫醚占优 (含量 0.86%), 砷型硫 (含量 0.26%) 和噻吩型硫 (含量 0.16%) 为辅。硫醇和硫醚的 C-S 键键能较低, 低热应力下即可断裂并释放含硫轻烃或 H_2S , 从而促进早期生烃^[22]。但受限于其在两者中均约 1% 的绝对丰度, 硫形态差异尚不构成控制总生烃量的主导因素。

3.2 煤岩干酪根分子结构特征

3.2.1 二维分子结构构建

本文利用 ^{13}C NMR, FTIR 和 XPS 分析获取脂肪结

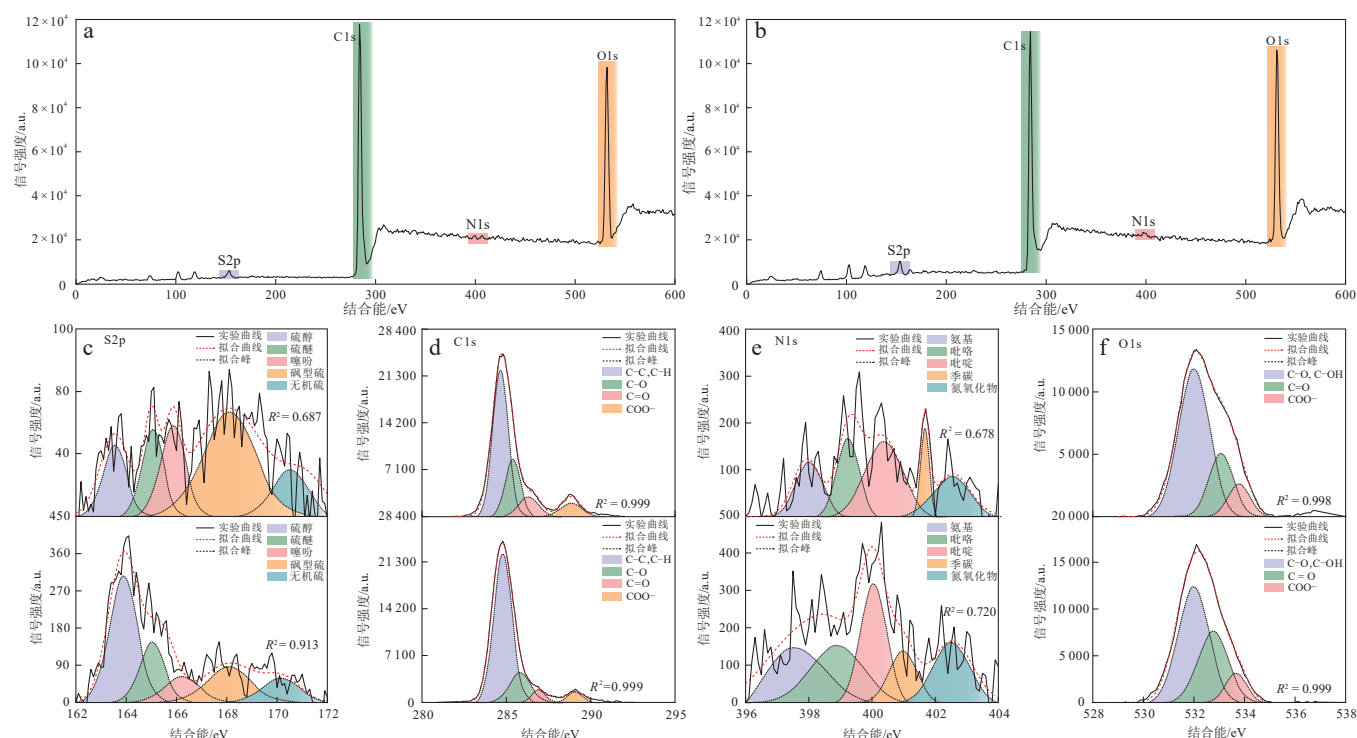


图 5 鄂尔多斯盆地本溪组不同干酪根的 XPS 谱图与 S2p, C1s, N1s 和 O1s 谱图分峰拟合

Fig. 5 XPS spectra and peak-fitting results of the S2p, C1s, N1s, and O1s spectra for different kerogen types in the Benxi Formation, Ordos Basin
a. 样品 HDG 的 XPS 实验全谱; b. 样品 Huo10 的 XPS 实验全谱; c. 样品 HDG 和 Huo10 在 162 ~ 172 eV 段硫 2p 轨道的分峰拟合; d. 样品 HDG 和 Huo10 在 280 ~ 295 eV 段的碳 1s 轨道分峰拟合; e. 样品 HDG 和 Huo10 在 396 ~ 404 eV 段的氮 1s 轨道分峰拟合; f. 样品 HDG 和 Huo10 在 528 ~ 538 eV 段的氧 1s 轨道分峰拟合 (在 c—f 图中, 上图为样品 HDG, 下图为样品 Huo10)

构、芳香结构及杂原子官能团等单元,以 ACD 或 ChemSketch 构建初始二维平均分子模型;再通过 gNMR 软件计算理论 ^{13}C NMR 谱图,迭代调整官能团组合使理论谱与实验谱吻合,结合元素分析确定最终分子结构^[7-13](图 6a-d)。

研究表明,低成熟度煤岩的分子量(FW)多介于

2 000 ~ 3 000^[13-14, 25-26]。因此,本文以氮原子为切入点,基于 N/C 原子数比值确定出两种干酪根中氮原子最大整数为 3。结合 N1s 能谱拟合的氨基、吡咯和吡啶面积比,在构建 II₂型与 III₂型干酪根结构模型时均引入了一个氨基、一个吡啶环及一个吡咯环。考虑到氨基化学活性较高,推测其以热力学稳定的芳香胺形式存

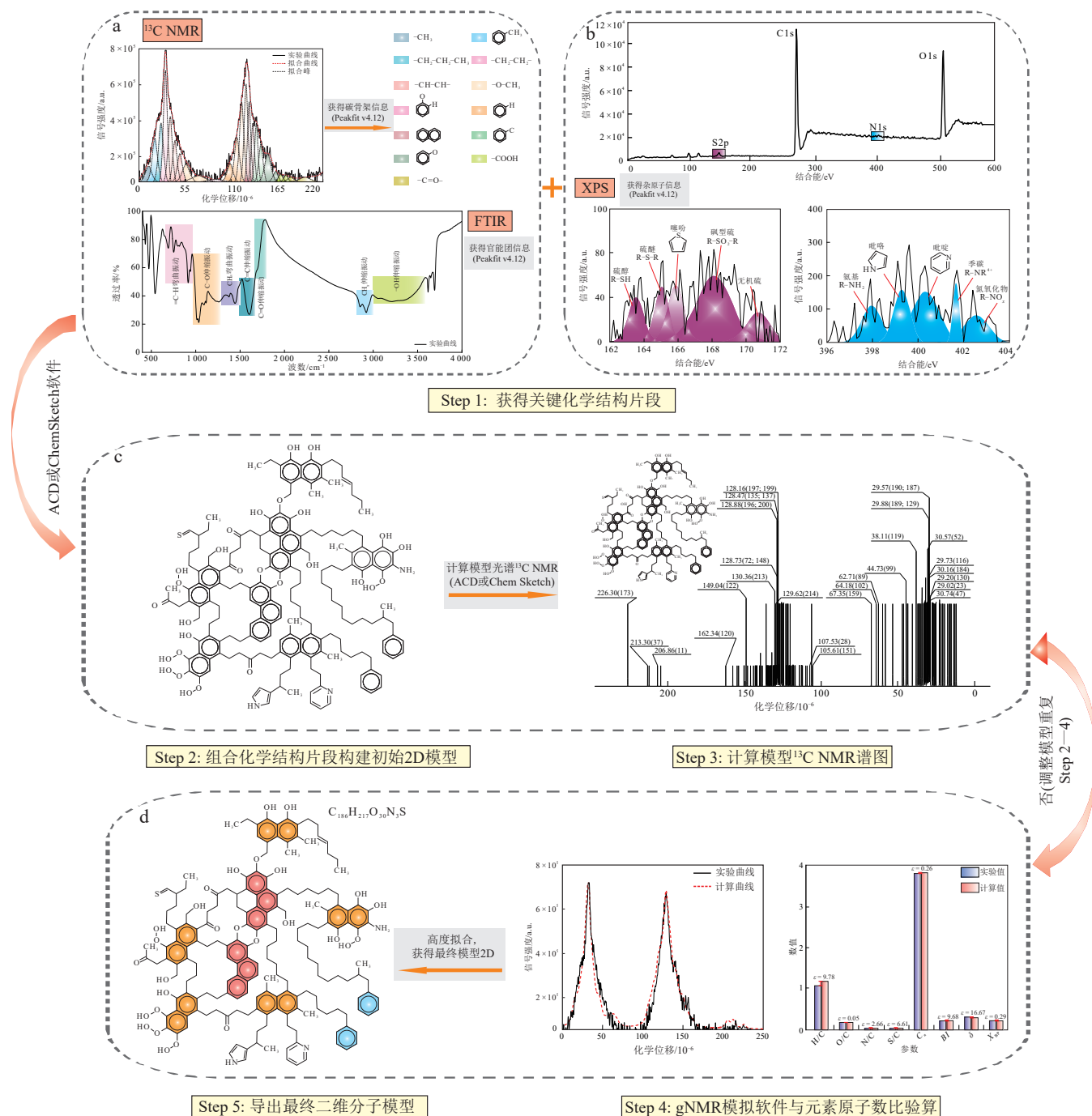


图 6 鄂尔多斯盆地本溪组煤岩二维平均分子结构模型构建流程

Fig. 6 Workflow for constructing two-dimensional average molecular structural models of coal rocks in the Benxi Formation, Ordos Basin

a. 煤岩的碳骨架和官能团信息获取; b. 煤岩的氮和硫原子化学结构获取; c. 煤岩结构片段组合与模型理论谱图计算; d. 模型谱图与实验谱图以及元素原子数比验算(ε 代表相对误差,%)

在^[11-12]。结合 N/S 原子数比值及 S2p 能谱拟合结果,分别向模型中引入 1 个砷型硫和 2 个硫醇构建硫官能团。之后,依据元素分析中的 N/O 原子数比值和 O1s 或 C1s 谱拟合结果确定 C=O, C-O 及 COO- 的分配个数,后续不断优化使含氧官能团分布与实验数据最佳吻合^[11]。

芳香结构单元选取则参考典型芳香化合物苯、萘和蒽的 X_{BP} 数值(分别为 0, 0.25 与 0.40)^[27]以及已发表的 II₂ 型与 III 型干酪根结构模型^[13-14, 24-25], 确定出两种干酪根芳香结构以萘环为主, 辅以苯环及少量蒽环结构。基于计算公式(1)和公式(2)计算不同干酪根接近实验 X_{BP} 值的最优芳香碳骨架构型^[10]。

$$X_{BP} = [2(N-1)/(6 + (2N-1))] \quad (1)$$

$$N = (3 + X_1 + 2X_2 + 3X_3)/(3 + X_1 + X_2 + X_3) \quad (2)$$

式中: N 代表芳香环的平均个数; X_1 — X_3 分别代表苯、萘和蒽的个数。

为精确匹配 X_{BP} 实验值, 样品 HDG 模型引入 2 个苯环、5 个萘环与 2 个蒽环, 样品 Huo10 模型引入 2 个苯环、6 个萘环与 3 个蒽环。其余碳原子基于 ¹³C NMR 拟合的脂肪碳结构比例进行分配, 使模型值与实测值最大程度匹配。最终建模结果显示: II₂ 型与 III 型干酪根最佳分子式分别为 $C_{186}H_{217}O_{30}N_3S$ ($FW = 3\,004.76$) 和 $C_{178}H_{157}O_{29}N_3S_2$ ($FW = 2\,866.28$), 直观反映出 II₂ 型具有更丰富的脂肪族结构和更长的脂肪侧链(图 7a, b)。

3.2.2 二维分子结构合理性检验

图 8a 和图 8d 显示, 模型 ¹³C NMR 谱与实验谱匹配良好, 且原子比也与实测值一致[相对误差 δ_{max} 仅为

9.78%](图 8b, e)。此外, C_n 、 BI 、 δ 、 X_{BP} 、 $f_{al}(\%)$ 、 $f_{ar}(\%)$ 、含氧结构(C-O, C-OH, C=O, COO-)及含氮结构(氨基、吡咯和吡啶)的占比也与实测值高度吻合(图 8b, c, e, f)。上述结果表明所建模型可准确表征 II₂ 型与 III 型干酪根的分子结构^[13-14]。以往封闭体系和分子动力学的热模拟裂解产物分布也验证了建模的合理性^[9, 22-23]。含硫官能团与 XPS 实测值存在偏差(图 5c; 图 7a, b), 主要是硫醇在低演化阶段化学活性强, 样品可能暴露于空气或制样中易发生氧化, -SH 可转化为亚砷(-S=O)或砷型结构(-SO₂-)^[10-12](图 5c)。将实测中烷基硫与砷型硫含量相加后, II₂ 型与 III 型干酪根分别为 90.38% 和 87.49% (ε_{max} 仅为 14.29%; 图 8c, f), 与模型结果高度吻合, 印证了硫赋存形式的合理性。

3.2.3 三维分子结构与体系模型建立

基于 Materials Studio 软件中 Forcite 模块 COMPASS III 力场的原子键相互作用求和方法对分子模型进行几何优化与退火模拟^[11]。优化后, 样品 HDG 总势能由 4 725.76 kcal/mol 降至 839.93 kcal/mol, 样品 Huo10 由 5 233.16 kcal/mol 降至 890.29 kcal/mol, 表明两者趋于稳定并收敛至最低能构型^[11](表 2)。样品 HDG 分子结构非键能 E_N (21.547 kcal/mol) 较低, 由范德华能 E_{van} (135.087 kcal/mol) 与静电势能 E_E (-113.540 kcal/mol) 主导, 未形成氢键能 E_H ; 其分子内键能 E_i (912.887 kcal/mol) 较高, 扭转能 E_T 达 737.375 kcal/mol, 且存在键能交叉项 E_C (-91.290 kcal/mol) 贡献, 反映出 II₂ 型干酪根结构中富含柔性脂肪链段与应变环系, 芳香片层堆积无

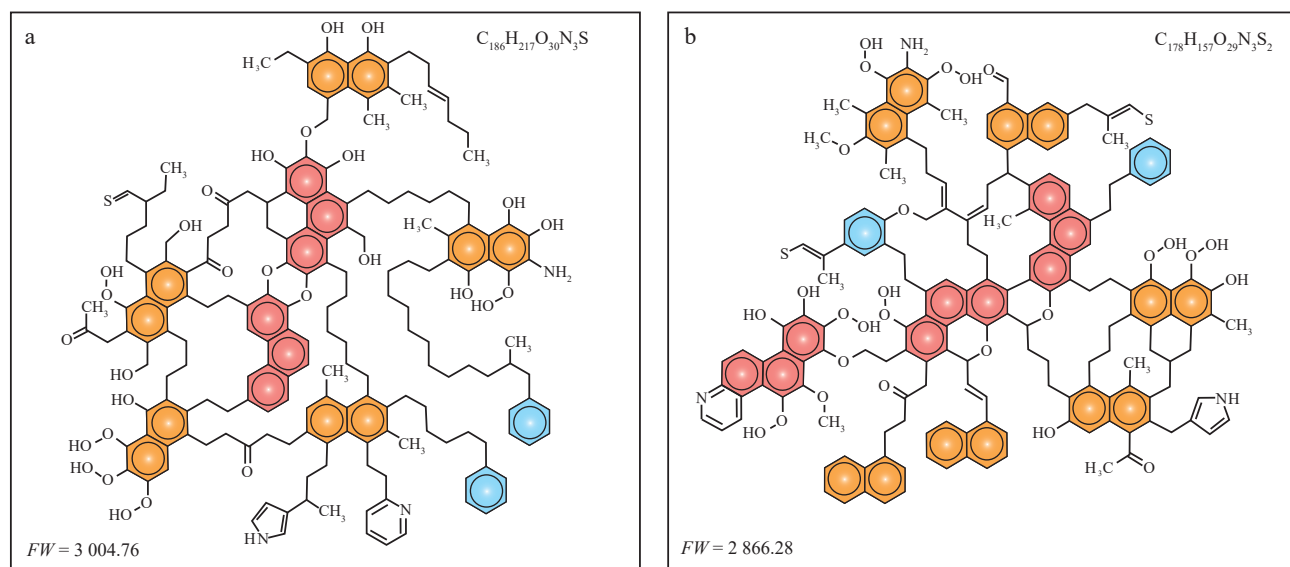


图7 鄂尔多斯盆地本溪组样品 HDG(a)和样品 Huo10(b)干酪根二维分子平面模型

Fig. 7 Two-dimensional molecular models of kerogen from sample HDG (a) and sample Huo10 (b) of the Benxi Formation, Ordos Basin (FW 为分子量.)

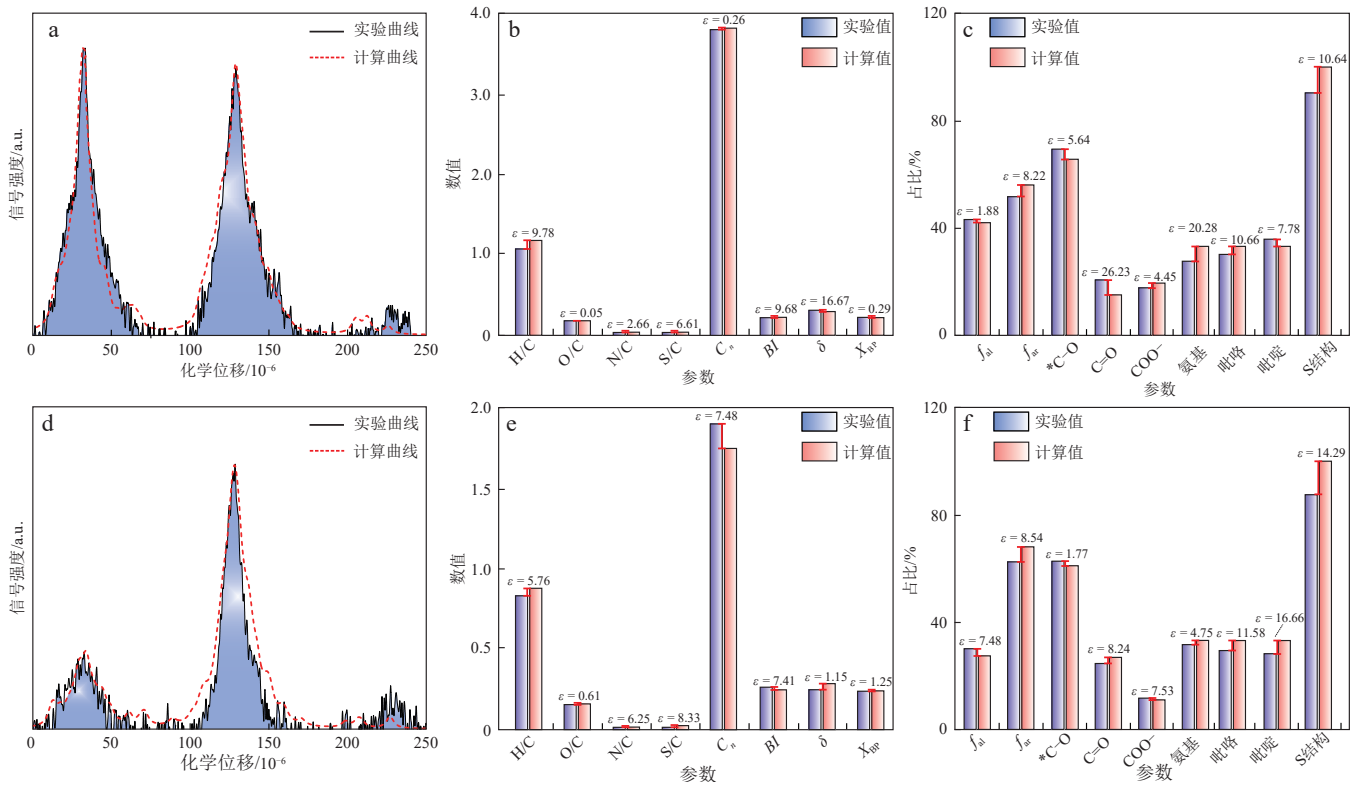


图8 鄂尔多斯盆地本溪组不同干酪根分子模型计算参数值与实验参数值对比

Fig. 8 Comparison of calculated and experimental parameters for molecular models of different kerogen types in the Benxi Formation, Ordos Basin

a. 样品 HDG 实验与模型的谱图对比; b. 样品 HDG 实验与模型的元素原子数比和碳骨架参数验证; c. 样品 HDG 实验与模型的脂肪碳、芳香碳、含氧官能团和氮硫结构占比验证; d. 样品 Huo10 实验与模型的谱图对比; e. 样品 Huo10 实验与模型的元素原子数比和碳骨架参数验证; f. 样品 Huo10 实验与模型的脂肪碳、芳香碳、含氧官能团和氮硫结构占比验证 (ε 代表相对误差, %)
(C_n 为亚甲基链长; BI 为脂肪链支化度; δ 为相对误差; f_{al} 为脂肪碳; f_{ar} 为芳香碳; X_{BP} 为芳香缩合度。)

表2 鄂尔多斯盆地本溪组优化的样品 HDG 和样品 Huo10 三维模型能量对比结果

Table 2 Energy comparison of optimized three-dimensional models for samples HDG and Huo10 from the Benxi Formation, Ordos Basin

样品编号	势能/ (kcal/mol)	键能 E_v / (kcal/mol)					非键能 E_N / (kcal/mol)		
		E_B	E_A	E_T	E_I	E_C	E_H	E_{Van}	E_E
HDG	839.93	42.95	128.93	734.16	3.64	-91.29	0	135.09	-113.54
Huo10	890.29	109.57	135.32	294.18	3.04	0	0	348.18	0

注: E_B 为键伸缩能; E_A 为键角弯曲能; E_T 为扭转能(二面角能); E_I 为反转能(面外弯曲能); E_C 为无键能; E_H 为氢键能; E_{Van} 为范德华能; E_E 为静电势能。

序,呈松散堆积^[11-13](图9a)。相比之下,样品 Huo10 分子结构非键能 E_N (348.176 kcal/mol) 较高,且全部来自范德华能 E_{Van} ,符合芳香片层 π - π 堆积特征,分子内键能 E_v (542.109 kcal/mol) 较低,扭转能 E_T 为 294.181 kcal/mol,且无键能交叉项 E_C 贡献(表2),反映出Ⅲ型干酪根分子内刚性较强、柔性侧链稀少,整体更趋近于稠环芳烃的规整堆叠,呈紧密有序堆积^[11-13](图9a,b)。

本文采用 Amorphous Cell 模块在模型密度 0.60 ~ 1.60 g/cm³ 范围内以 0.05 g/cm³ 为间隔调节^[24-25],确定模型最优密度。研究发现,当两者的模型密度分别为

0.95 g/cm³ 与 1.05 g/cm³ 时,体系势能最低,对应于地质条件下稳定构型(图10a,b)。本文还基于浮力法估算了两种煤岩有机质的真实密度[公式(3)]。

$$M = [\rho_{\text{煤岩}} \times \text{TOC} + \rho_{\text{矿物}} \times (100\% - \text{TOC})] \times V \quad (3)$$

式中: M 为煤岩的质量, g; $\rho_{\text{煤岩}}$ 为煤岩的密度, g/cm³; TOC 为煤岩的总有机碳含量, 小数; V 为煤岩的体积, cm³; $\rho_{\text{矿物}}$ 为高岭石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的密度, 取 2.60 g/cm³。

结果显示,样品 HDG 与样品 Huo10 干酪根实测密度分别为 0.92 g/cm³ 和 1.02 g/cm³, 与模型密度高度吻

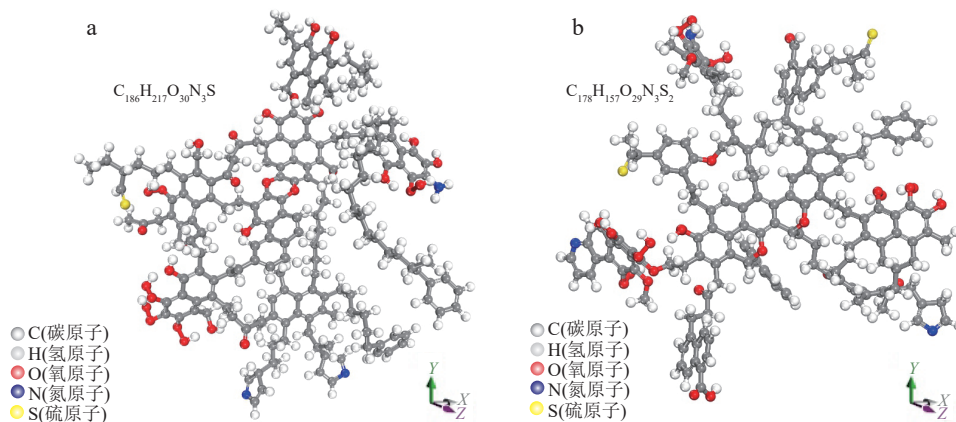


图9 鄂尔多斯盆地本溪组样品HDG(a)和样品Huo10(b)干酪根的三维结构模型

Fig. 9 Three-dimensional structural models of kerogen from sample HDG (a) and sample Huo10 (b) of the Benxi Formation, Ordos Basin
(X,Y,Z为坐标轴。)

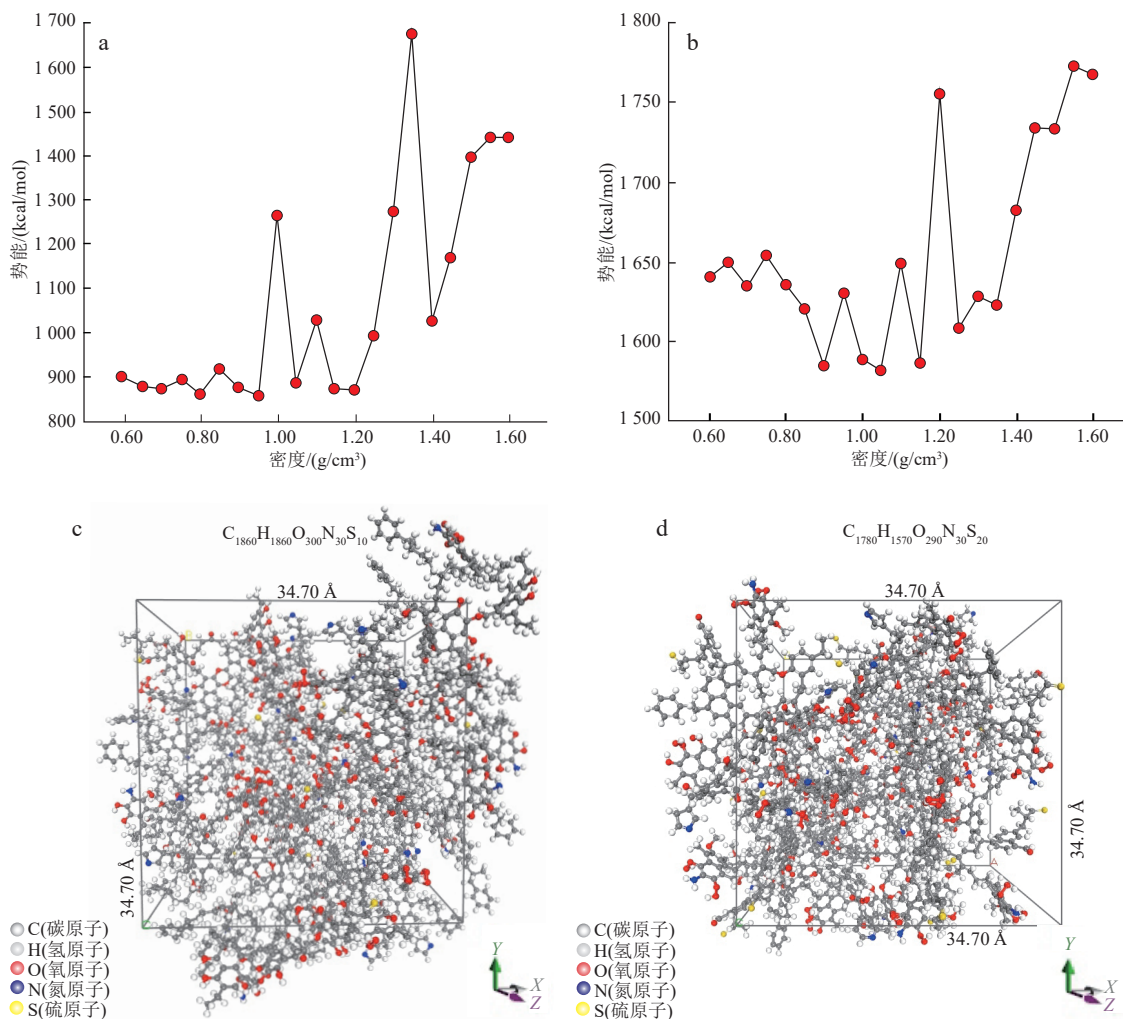


图10 鄂尔多斯盆地本溪组不同干酪根的最优密度模拟与三维聚集态模型

Fig. 10 Optimal-density simulation and three-dimensional aggregated molecular models of different kerogen types in the Benxi Formation, Ordos Basin

a. 样品HDG最优密度模拟;b. 样品Huo10最优密度模拟;c. 样品HDG三维聚集态模型;d. 样品Huo10三维聚集态模型
(X,Y,Z为坐标轴。)

合,验证了它们密度的合理性。本文将此密度的10个大分子引入晶胞(大小 $34.7\text{ \AA} \times 34.7\text{ \AA} \times 34.7\text{ \AA}$),构建了结构稳定、符合真实地质特征的三维聚集态模型,代表本溪组8#煤层中典型的Ⅱ₂型与Ⅲ型干酪根(图10c,d)。总之,本文构建的两种低熟煤岩干酪根结构模型,从分子层面直观的剖析了本溪组煤岩因干酪根类型不同而导致生烃潜力的本质差异。

4 结论

1) 本溪组煤岩Ⅱ₂型干酪根具有较高的氢指数(HI)和氢/碳原子数比(H/C),因富含较多长链与环状脂肪烃结构,其中以亚甲基碳($-\text{CH}_2-$)和叔碳+季碳为主要单元,故展现出优质的液态烃生成潜力。然而,Ⅲ型干酪根较低的HI与H/C归因于较短脂肪侧链、更多芳香碳、C-O含氧官能团以及杂原子结构($-\text{SH}$)决定了少油多气的特征。

2) 基于元素地球化学与光谱学数据,构建了干酪根分子结构模型(Ⅱ₂型: $\text{C}_{186}\text{H}_{217}\text{O}_{30}\text{N}_3\text{S}$;Ⅲ型: $\text{C}_{178}\text{H}_{157}\text{O}_{29}\text{N}_3\text{S}_2$)。模型直观地显示出Ⅱ₂型干酪根结构以苯环与萘类为主,连接较多脂肪侧链与环烷结构,而Ⅲ型干酪根结构则以高缩合度的蒽环和萘环为核心,存在较多短脂肪及更多甲基结构。

3) 通过分子动力学模拟构建并验证了两种干酪根的三维聚集态模型,其在体系能量与密度方面与实验测算值高度一致。

参 考 文 献

- [1] 郭绪杰,支东明,毛新军,等. 准噶尔盆地煤岩气的勘探发现及意义[J]. 中国石油勘探, 2021, 26(6): 38-49.
GUO Xujie, ZHI Dongming, MAO Xinjun, et al. Discovery and significance of coal measure gas in Junggar Basin [J]. China Petroleum Exploration, 2021, 26(6): 38-49.
- [2] 李国欣,贾承造,赵群,等. 煤岩气成藏机理与煤系全油气系统[J]. 石油勘探与开发, 2025, 52(1): 29-43.
LI Guoxin, JIA Chengzao, ZHAO Qun, et al. Coal-rock gas accumulation mechanism and the whole petroleum system of coal measures[J]. Petroleum Exploration and Development, 2025, 52(1): 29-43.
- [3] 邹才能,赵群,刘翰林,等. 中国煤岩气突破及意义[J]. 天然气工业, 2025, 45(4): 1-18.
ZOU Caineng, ZHAO Qun, LIU Hanlin, et al. China's breakthrough in coal-rock gas and its significance[J]. Natural Gas Industry, 2025, 45(4): 1-18.
- [4] 戴金星,倪云燕,廖凤蓉,等. 煤成气在产气大国中的重大作用[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(3): 417-432.
DAI Jinxing, NI Yunyan, LIAO Fengrong, et al. The significance of coal-derived gas in major gas producing countries [J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 417-432.
- [5] 师展,赵靖舟,孙雄伟,等. 鄂尔多斯盆地东南部上古生界煤系烃源岩特征及生烃潜力评价[J]. 天然气地球科学, 2023, 34(9): 1612-1626.
SHI Zhan, ZHAO Jingzhou, SUN Xiongwei, et al. Characteristics and hydrocarbon generation potential of Upper Paleozoic coal measure source rocks in the southeastern Ordos Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2023, 34(9): 1612-1626.
- [6] WANG Ziyi, ZHOU Nengwu, LU Shuangfang, et al. Generation, accumulation, and distribution of Upper Paleozoic tight sandstone gas in the northeastern margin of the Ordos Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2023, 156: 106463.
- [7] ZHANG Yutao, LI Haochen, LI Yaqing, et al. Molecular structure characterization and model construction of bituminous coal during the Jurassic period in northern Shaanxi[J]. Journal of Molecular Structure, 2026, 1362: 145742.
- [8] LIU Yu, LIU Shimin, ZHANG Rui, et al. The molecular model of Marcellus shale kerogen: Experimental characterization and structure reconstruction [J]. International Journal of Coal Geology, 2021, 246: 103833.
- [9] LI Youjie, TAO Huifei, LU Zhuanhong, et al. Multiscale elucidation of kerogen heterogeneity in Lucaogou Formation based on experiment and simulation: Structural determinants of reactivity and stability for shale oil conversion [J]. Fuel, 2025, 401: 135898.
- [10] ZHAO Li, GUANHUA Ni, HUI Wang, et al. Molecular structure characterization of lignite treated with Ionic liquid via FTIR and XRD spectroscopy[J]. Fuel, 2020, 272: 117705.
- [11] KUANG Yucen, XIE Wenhao, WU Hongyan, et al. Molecular structure of coal macerals and thermal response behavior of their chemical bonds obtained by structural characterizations and molecular dynamics simulations[J]. Energy, 2024, 301: 131735.
- [12] YANG Jun, YAN Quanren, DENG Li, et al. The non-isothermal and isothermal pyrolysis mechanism of Longmaxi type II oil shale kerogen: A ReaxFF molecular dynamics study[J]. Fuel, 2025, 380: 133169.
- [13] LI Yuanji, DAI Chengxin, MENG Shangjiu, et al. Molecular structure characterization of coal with different coalification degrees: A combined study from FT-IR, Raman, ¹³C NMR spectroscopy and modelling [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1310: 138354.
- [14] SHI Ying, ZHU Yanming, YOU Zhenjiang, et al. Evolution mechanism of organic macromolecular structure during lignite pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024,

- 181: 106643.
- [15] 张辉, 史云鹤, 陈宇航, 等. 鄂尔多斯盆地中东部本溪组煤岩聚煤模式及煤岩气地质意义[J/OL]. 天然气地球科学: 1-20 [网络访问日期缺失]. <https://link.cnki.net/urlid/62.1177.TE.20251126.2125.002>.
- ZHANG Hui, SHI Yunhe, CHEN Yuhang, et al. Coal accumulation model and geological significance of coal-measure gas in the Benxi Formation, central-eastern Ordos Basin[J/OL]. Natural Gas Geoscience: 1-20 [网络访问日期缺失]. <https://link.cnki.net/urlid/62.1177.TE.20251126.2125.002>.
- [16] 席胜利, 闫伟, 刘新社, 等. 鄂尔多斯盆地天然气勘探新领域、新类型及资源潜力[J]. 石油学报, 2024, 45(1): 33-51, 132.
- XI Shengli, YAN Wei, LIU Xinshe, et al. New fields, new types and resource potentials of natural gas exploration in Ordos Basin [J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(1): 33-51, 132.
- [17] 沈柏坪, 李荣相, 白洪涛, 等. 鄂尔多斯盆地宜川地区本溪组8号煤岩特征及成煤环境分析[J]. 特种油气藏, 2024, 31(6): 32-38.
- SHEN Baiping, LI Rongxiang, BAI Hongtao, et al. Analysis of coal rock characteristics and coal-forming environment of the No. 8 coal seam in the Benxi Formation in Yichuan area, Ordos Basin [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2024, 31(6): 32-38.
- [18] HUANG Baochun, YAN Yonggang, PIPER J D A, et al. Paleomagnetic constraints on the paleogeography of the East Asian blocks during Late Paleozoic and Early Mesozoic times[J]. Earth-Science Reviews, 2018, 186: 8-36.
- [19] ISO. Methods for the petrographic analysis of coals—Part 3: Method of determining maceral group composition: ISO 7404-3: 2009[S]. Geneva: ISO, 2009.
- [20] QIAO Jinqi, LUO Qingyong, GUO Shouxin, et al. Organic petrology and geochemistry of the late Neogene Shizigou Formation in the Qaidam Basin, China: Characteristics of a prospective microbial gas source rock [J]. International Journal of Coal Geology, 2024, 296: 104658.
- [21] 侯读杰, 冯子辉. 油气地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
- HOU Dujie, FENG Zihui. Oil and gas geochemical[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011.
- [22] LIU Chunjing, LU Jianyi, ZHENG Fei, et al. Molecular structure model construction and pyrolysis mechanism study on low-rank coal by experiments and ReaxFF simulations [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 178: 106387.
- [23] ZHU Muyao, LIU Zhen, YANG He, et al. Construction of macromolecular structure model of Luling coal and study on the dynamic mechanism of micro-wetting process [J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1318: 139233.
- [24] 张殿凯, 李艳红, 常丽萍, 等. 弥勒褐煤结构特征及其分子模型构建[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(6): 727-734.
- ZHANG Diankai, LI Yanhong, CHANG Liping, et al. Structural characteristics of Mile lignite and its molecular model construction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(6): 727-734.
- [25] JIA Jinzhang, WANG Dongming, LI Bin. Study on molecular structure characteristic and optimization of molecular model construction of coal with different metamorphic grade[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1295: 136655.
- [26] CHONG Junkai, CHENG Xiang, XIAO Longheng, et al. Fine characterization of the macromolecular structure of Shanxi low-rank coal[J]. Journal of Molecular Structure, 2023, 1273: 134359.
- [27] GUO Chenbo, LI Menjun, LIU Xiaoqiang, et al. Construction of multidimensional structure model of the Mesoproterozoic Xiamaling shale kerogen, northern North China[J]. Fuel, 2024, 367: 131572.

(编辑 刘格云)