

低熟页岩干酪根分子结构及生烃特征

——以渤海湾盆地辽河坳陷曙光地区古近系沙河街组为例

马桂丽^{1,2}, 陈君青^{1,2}, 岳长涛^{1,2}, 马跃^{1,2}, 王玉莹^{1,2}, 庞宏³, 姜福杰^{2,3}, 火勋港^{1,2}

[1. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)理学院 能源交叉学科基础研究中心, 北京 102249;
3. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249]

摘要:从分子尺度探讨低熟页岩干酪根结构及生烃特征,揭示其生烃路径和生烃模式对低熟页岩干酪根生烃研究及页岩油勘探的重要意义。通过元素分析、固体碳核磁共振谱(¹³C NMR)、X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等测试分析,研究了辽河坳陷西部凹陷沙河街组四段低熟页岩干酪根的杂原子形态、碳骨架结构、脂肪族和芳香族官能团等特征,构建了化学式为C₁₈₈H₃₁₀O₁₄N₄S的干酪根二维分子结构模型。结果表明:该干酪根分子具有脂肪族含量占比高(73.40%)、芳香族含量占比低和脂肪链较长(亚甲基链碳数为5.04)的特征。干酪根分子的热解生烃反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟显示,气态烃(C₁—C₄)质量占比在3 500 K温度下可高达41.32%,轻油组分(C₅—C₁₃)质量占比在3 300 K温度下高达20.75%,重油组分(C₁₄—C₃₉)质量占比在2 800 K温度下高达30.22%,干酪根热解生烃转化率高达61.67%。页岩干酪根生烃过程经历了结构变化、弱键断裂、强键断裂、二次裂解和缩聚反应等阶段,发生了脂肪族杂原子断键和碳-氢原子断键、芳香族杂原子断键和碳-氢原子断键及芳环脱氢缩聚反应。

关键词:结构特征;平均分子结构模型;生烃路径;生烃模式;干酪根;低熟页岩;西部凹陷;辽河坳陷;渤海湾盆地

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Molecular structure and hydrocarbon generation characteristics of kerogen in low-maturity shales: A case of the Paleocene Shahejie Formation in Shuguang area, Liaohe Depression, Bohai Bay Basin

MA Guili^{1,2}, CHEN Junqing^{1,2}, YUE Changtao^{1,2}, MA Yue^{1,2}, WANG Yuying^{1,2}, PANG Hong³,
JIANG Fujie^{2,3}, HUO Xungang^{1,2}

[1. College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Basic Research Center for Energy Interdisciplinary, College of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China]

Abstract: Exploring the structure and hydrocarbon generation characteristics of kerogen at a molecular scale and revealing its reaction pathway for hydrocarbon generation and generation model holds great significance for the study on the hydrocarbon generation of kerogen in low-maturity shales and shale oil exploration. A combination of analytical techniques including ultimate analysis, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), is applied to investigate the heteroatom morphology, carbon skeleton structure, and aliphatic and aromatic functional groups of kerogen in low-maturity shales from the 4th member of the Paleocene Shahejie Formation in the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression. Accordingly, a two-dimensional average molecular structure model of kerogen is established with C₁₈₈H₃₁₀O₁₄N₄S, which boasts a high proportion (73.40 %) of aliphatics, a low proportion of aromatics, and long

收稿日期:2024-06-29;修回日期:2025-01-09。

第一作者简介:马桂丽(1986—),女,博士研究生,新能源化工、页岩生烃理论与资源评价。E-mail: maglgreat@163.com。

通信作者简介:陈君青(1987—),女,博士、副教授,地质物理、油气藏形成机理与分布规律、含油气盆地分析与资源评价。E-mail: cjg7745@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(42102145);中国石油大学(北京)科学基金项目(2462022YXZZ007)。

aliphatic chains (methylene chain carbon number: 5.04). The results of the reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) simulation reveal that the mass fractions of gaseous hydrocarbons (C_1 — C_4), light oil components (C_5 — C_{13}), and heavy oil components (C_{14} — C_{39}) reach up to 41.32 % at 3 500 K, 20.75 % at 3 300 K, and 30.22 % at 2 800 K, respectively, with a conversion rate of kerogen pyrolysis up to 61.67 %. The hydrocarbon generation process of kerogen in the shales progresses through multiple stages, including structural transformation, weak bond breaking, strong bond breaking, secondary cracking, and polycondensation reaction sequentially. During these stages, kerogen molecules undergo the bond breaking of heteroatoms and carbon-hydrogen atoms in both aliphatics and aromatics, as well as dehydrogenation-induced polycondensation reactions of aromatic rings.

Key words: structural characteristics, average molecular structure model, hydrocarbon generation reaction pathway, hydrocarbon generation model, kerogen, low-maturity shale, Western Sag, Liaohe Depression, Bohai Bay Basin

引用格式:马桂丽,陈君青,岳长涛,等.低熟页岩干酪根分子结构及生烃特征——以渤海湾盆地辽河坳陷曙光地区古近系沙河街组为例[J].石油与天然气地质,2025,46(2):427–442. DOI:10.11743/ogg20250207.

MA Guili, CHEN Junqing, YUE Changtao, et al. Molecular structure and hydrocarbon generation characteristics of kerogen in low-maturity shales: A case of the Paleocene Shahejie Formation in Shuguang area, Liaohe Depression, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(2): 427–442. DOI:10.11743/ogg20250207.

世界油气工业正持续向非常规油气推进,页岩油已逐步成为全球非常规油气勘探开发的热点领域^[1–2]。中国10大盆地的页岩油地质资源总量约318.99 × 10⁸ t^[3],中–低成熟度(镜质体反射率 $R_o < 0.9\%$)的页岩油在中国页岩油资源中占60%~70%,但目前研究程度偏低^[4–7]。

页岩主要由有机质和无机矿物组成,有机质生烃的主要成分是干酪根,可通过热解转化为石油和天然气^[8]。干酪根生成石油和天然气的潜力取决于干酪根的化学结构^[9–10],然而不同类型与不同演化阶段的干酪根分子结构具有差异性,构建不同类型与不同演化程度的干酪根分子模型对从分子层面研究干酪根热解机理十分必要。学者们利用不同的分析测试方法成功构建了不同类型的干酪根分子模型:BEHAR等^[11]利用元素分析、电子显微镜和¹³C NMR等技术分析了美国Green River页岩、法国Toarcian页岩和喀麦隆Douala页岩3种不同类型干酪根的官能团和热解性质;LIU等^[12]利用固体碳核磁共振波谱(¹³C NMR)、固体碳核磁共振波谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)等8种实验构建了Marcellus页岩干酪根的二维分子结构($C_{204}H_{178}N_4O_{38}$);WANG等^[13]采用多种测试技术并结合分子模拟的方法,从构建的12个不同网格的甘肃窑街干酪根二维模型的异构体中优选了合理的三维模型($C_{249}H_{257}N_5O_{12}S_2$);刘向君等^[14]分析了四川盆地志留统龙马溪组下段高成熟–过成熟页岩基本的结构特性,并尝试构建了干酪根大分子结构($C_{206}H_{158}O_{19}N_4S_4$);SHI等^[15]利用元素分析、¹³C NMR测试、FTIR测试和XPS测试等地球化学和光谱测量方法,构建了渤海湾盆地南堡

凹陷的干酪根分子模型($C_{199}H_{240}O_{20}N_6S_2$)。以上干酪根分子构建主要针对油页岩及中–高熟页岩等领域,然而针对低熟陆相页岩干酪根分子结构研究的报道较少。

热解生烃实验是揭示有机质生烃转化机理和评价生烃潜力的重要手段^[16–17],由于页岩中的有机质在地质条件下的生烃演化是一个非常漫长的过程,即使通过热模拟实验研究其生烃演化过程也需要耗费大量时间。在实际研究过程中,热模拟实验与反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟均会基于温度–时间补偿原理^[18],通过提高反应温度来加快热解过程,以实现理想的干酪根热解生烃效果^[19],使其更符合实际地质条件下的生烃演化过程。

ReaxFF MD模拟结合了量子化学和传统分子模拟方法的优点,可用于研究高精度、大体系复杂分子系统的化学反应,已被广泛应用于干酪根热解模拟^[15,20–24],可在微观层面上揭示干酪根热解的反应机理。ZHANG等^[25]采用ReaxFF MD模拟方法,研究了油页岩干酪根直接热解和加氢热解过程中产物分布和有机硫的去除,与直接热解相比,加氢热解能提供更多的氢自由基参与反应,从而促进干酪根的热解反应。HAN等^[24]基于UNGERER等^[26]研究的I型、II型和III型干酪根大分子,利用LAMMPS程序进行ReaxFF MD模拟,统计了干酪根大分子热解产物H/C和O/C的原子量比值,并分析了其与 R_o 的对应关系。WU和XU^[27]发现干酪根热解在2 000 K温度下产物演化的主导因素是分解,在3 000 K温度下产物演化的主导因素则由分解转向缩聚。

渤海湾盆地多个坳陷的页岩油勘探相继获得了突

机元素组成、杂原子形态、碳骨架结构、有机官能团组成和热解性质等数据,根据地质-地化特征、干酪根结构特征和干酪根热解特性3个方面设计了10种实验,具体实验过程及其标准如下。

R_o 参照《沉积岩中镜质体反射率测定方法》(SY/T 5124—2012)标准,使用偏光显微镜和光度计测定页岩的镜质体反射率。总有机碳含量(TOC)参照《沉积岩中总有机碳的测定》(GB/T 19145—2022)标准,使用CS-230碳硫分析仪分析。全岩-黏土矿物X射线衍射(XRD)参照《沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物X射线衍射分析方法》(SY/T 5163—2018)标准,使用Ultima IV型X射线衍射仪分析。岩石热解参照《岩石热解分析》(GB/T 18602—2012)标准,使用Rock-Eval6型岩石热解仪进行分析。真密度分析用气体体积法(氦气)测量干酪根真密度。元素分析参照《煤的元素分析方法》(GB/T 476—2001)标准,采用德国进口元素分析仪。采用XPS测定页岩制备干酪根样品中各元素的赋存形态。X射线采用单色铝板($Al\ K\alpha$)阳极激发,功率为150 W,X射线束斑尺寸(直径)为500 μm 。窄扫通过能和步长分别设置为30 eV和0.05 eV,宽扫通过能和步长分别为50 eV和0.50 eV。 ^{13}C NMR采用布鲁克AVANCE III HD核磁共振仪,设备共振频率为300~900 MHz。FTIR分析取1 mg固体样品与100 mg溴化钾均匀混合(干酪根与溴化钾质量比为1:100),混合后使用压片机在10 MPa的压力下压片,整个操作过程需迅速且在红外线灯的照射下进行,光谱仪测量范围为4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,累计扫描32次。热重分析参照《煤炭燃烧特性试验方法 热重分析法》(GB/T 33304—2016)标准,采用德国耐驰仪器公司的STA 449 F3 Jupiter型热分析仪,每次称取样品10 mg,采用高纯氮气(纯度99.999%)作为载气,流速为50 mL/min,热解终温为750 $^{\circ}C$,升温速率为25 $^{\circ}C/min$ 。实验过程及分析方法详见图2。

1.3 样品基本性质

全岩XRD分析结果显示样品主要成分为黏土矿物(含量占比61.8%) and 石英(22.8%),菱铁矿(4.1%)也相对较多,其余为少量的钾长石(3.1%)、斜长石(3.6%)、方解石(3.1%)、白云石(0.8%)和黄铁矿(0.7%);黏土矿物XRD显示高岭石和绿泥石分别占比2.0%和1.1%,伊利石含量相对较高,伊利石占比为37.8%,伊/蒙混层占比为59.1%,其中混层比(%S)为30%。样品 R_o 为0.32%,为典型的低熟页岩,

岩,TOC为4.31%,有机质含量较高,层理多厚于5 cm,为块状构造,整体属于高有机质、块状、黏土质细粒沉积岩。岩石热解分析结果表明页岩样品整体热解烃最高热解峰温(T_{max})为437 $^{\circ}C$ 、可溶烃量(S_1)为2.55 mg/g、有机质热解烃量(S_2)为29.41 mg/g,氢指数(HI)为682.36 mg/g,产烃潜量(PG)为31.96 mg/g,具有较好的热解生烃特性。

2 干酪根二维平均分子模型构建

采用元素分析、XPS、 ^{13}C NMR和FTIR等测试方法,对干酪根的杂原子形态、碳骨架结构、脂肪族和芳香族官能团等进行了详细分析,基于平均分子结构模型,初步构建干酪根平均分子结构并对其进行优化调整,确定干酪根分子结构,详细流程见图1。

2.1 元素分析

由元素分析结果可知(表1),页岩干酪根的H/C原子量比值为1.660、O/C原子量比值为0.080,根据干酪根类型四分法,确定为I型干酪根,前人研究认为辽河坳陷西部陆相页岩有机质类型以偏生油的I-II₁型干酪根为主,其中II₁型最多,I型次之,III型较少,结论较为一致^[31]。

2.2 杂原子形态分析

对页岩干酪根XPS分析图谱进行分峰拟合(图3),结合前人的研究成果^[32-33],得到表2所示的碳、氧、氮和硫4种元素的赋存形态和相对含量。

根据拟合结果可知,页岩干酪根中的碳元素主要以脂肪族和芳香族碳(含量87.20%)以及与醚键和羟基相连接的碳(9.29%)2种形式存在,还存在少量羰基碳(2.35%)和羧基碳(1.16%),烃类碳原子的数目约占碳原子总数的80%以上(图3b)。氧元素的赋存形态主要有羰基氧(含量0.86%)、碳-氧单键氧(95.98%)和羧基氧(3.16%)3种形式(图3c)。氮和硫元素的XPS图谱峰强明显弱于碳和氧元素,说明氮和硫元素在页岩干酪根大分子中的含量较少。氮原子的存在形式主要包含吡啶氮原子(含量94.56%)和吡咯氮原子(5.44%)(图3d);硫元素的存在形式包括脂肪族硫(含量24.28%)、噻吩硫(14.68%)和亚砷硫(61.04%)(图3e)。

2.3 碳骨架结构分析

对页岩干酪根 ^{13}C NMR谱图进行分峰拟合(图4),

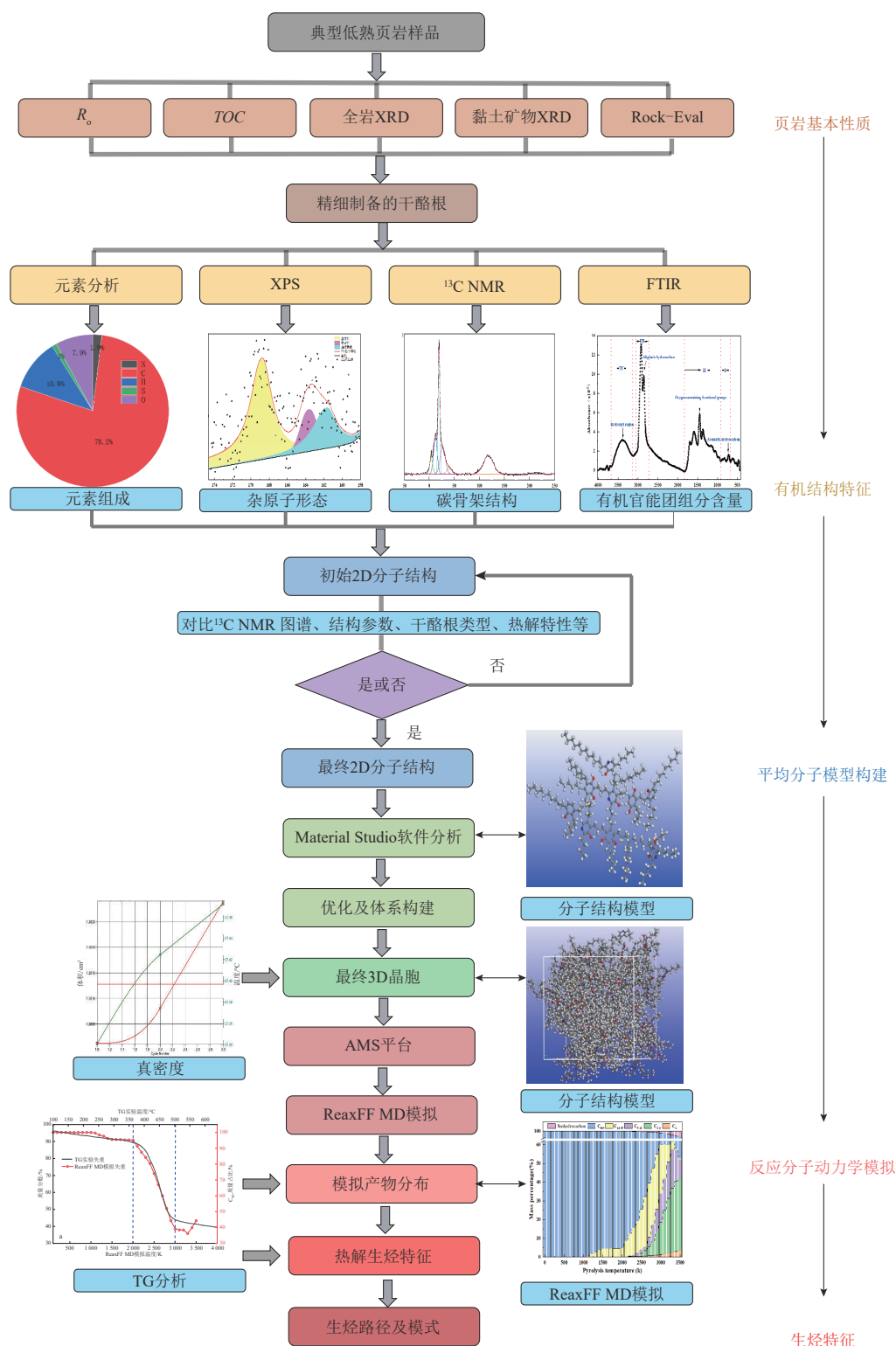


图2 实验过程及分析方法导图

Fig. 2 Schematic diagram showing the experimental process and analytical methods of this study

(^{13}C NMR为固体碳核磁共振波谱;FTIR为固体碳核磁共振波谱;XPS为X射线光电子能谱;ReaxFF MD为反应分子动力学;TG为热重分析。)

结合前人的研究成果^[34],得到表3所示的碳骨架结构参数。

从图4可知,页岩干酪根中脂肪族碳[化学位移 $(0 \sim 90) \times 10^{-6}$]峰面积最大,脂肪族碳占总碳含量的

百分比(脂碳率)为75.20%,芳香族碳[化学位移 $(90 \sim 165) \times 10^{-6}$]峰面积较小,芳香族碳占总碳含量的百分比(芳碳率)为24.80%。结合前人的研究成果^[35-38],根据表3列出的干酪根中 ^{13}C NMR的碳化学位移归属

表1 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩干酪根元素分析数据

Table 1 Ultimate analysis of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

分析项目	元素含量/%					原子量比值				干酪根类型
	N	C	H	S	O	H/C	O/C	N/C	S/C	
分析结果	1.939	78.223	10.915	1.023	7.900	1.660	0.080	0.020	0.005	I 型

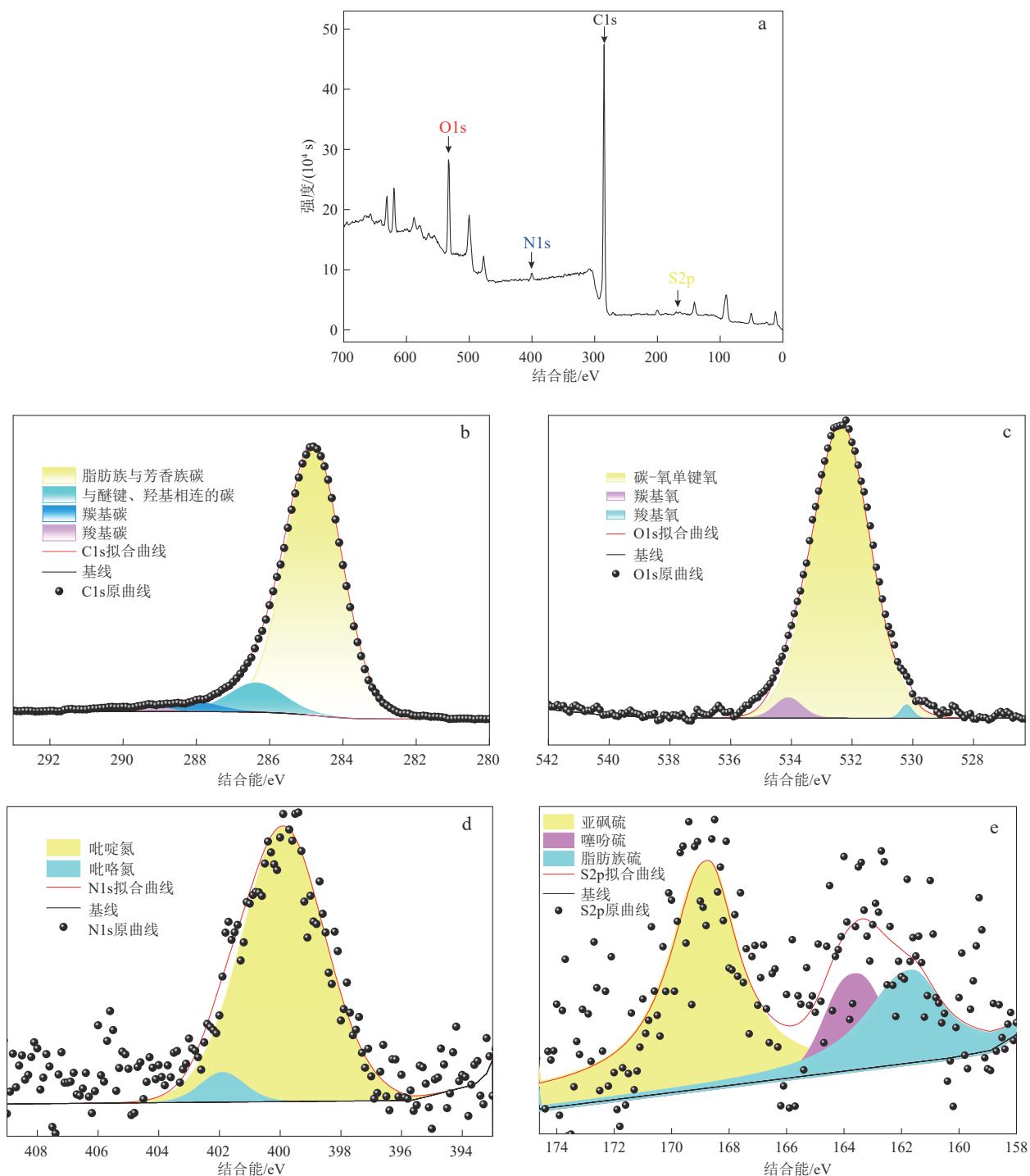


图3 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩干酪根XPS总图及拟合图谱分析

Fig. 3 XPS and peak fitting spectra of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

a. XPS 总图; b. C1s; c. O1s; d. N1s; e. S2p

(1s和2p代表不同强光电离轨道; C, O, N和S为元素符号。)

表 2 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩干酪根中碳、氧、氮和硫的存在形态及相对含量

Table 2 Forms and relative contents of carbon, oxygen, nitrogen, and sulfur in kerogen of shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaoh Depression

元素 XPS 图谱峰	官能团	归属结构	结合能/eV	相对面积/%
C1s	脂肪族和芳香族碳	C=C, C—C, C—H	284. 80	87. 20
	与醚键、羟基相连的碳	C—O, C—OH	286. 36	9. 29
	羰基碳	O=C	287. 96	2. 35
	羧基碳	O=C—O	289. 26	1. 16
O1s	羰基氧	C=O	530. 20	0. 86
	碳-氧单键氧	C—O	532. 36	95. 98
	羧基氧	COOH	534. 10	3. 16
N1s	吡啶氮		399. 89	94. 56
	吡咯氮		401. 90	5. 44
S2p	脂肪族硫	C=S	161. 65	24. 28
	噻吩硫		163. 59	14. 68
	亚砷硫	S=O	168. 74	61. 04

注:1s和2p代表不同强光电子线轨道。

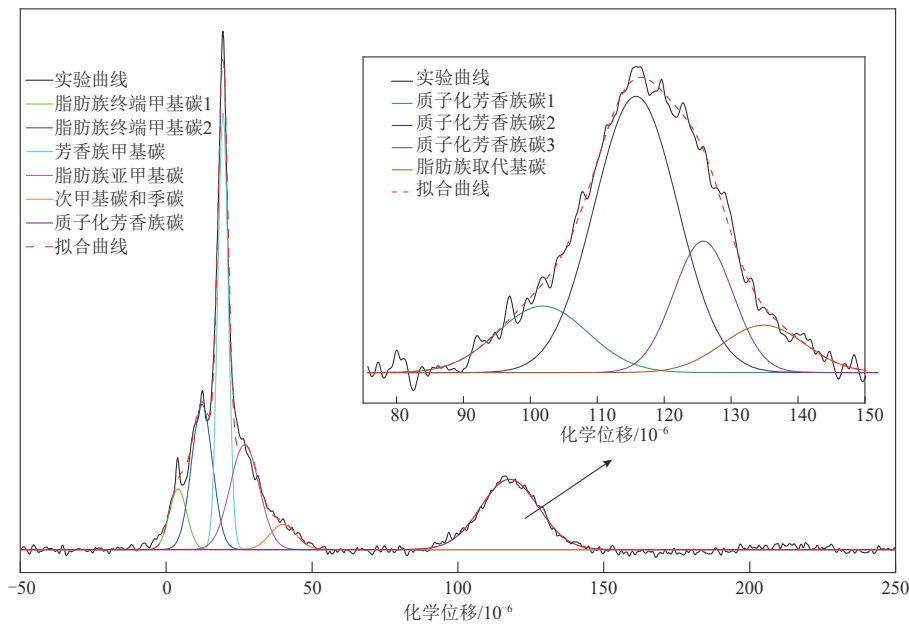


图 4 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩干酪根¹³C NMR 分峰拟合图谱

Fig. 4 ¹³C NMR-derived peak fitting spectrum of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaoh Depression

及相对含量,计算得到干酪根中平均亚甲基链碳数为 7. 80, 烷链支化度为 0. 053, 芳环取代度为 0. 1, 说明干酪根具有较长脂肪链、较少支链及较少芳环取代的特征。

2. 4 有机官能团分析

干酪根红外光谱如图 5a 所示, 芳香烃特征吸收峰(波数 900 ~ 700 cm⁻¹)面积占比为 1. 73 %; 含氧官能团特征吸收峰(波数 1 800 ~ 1 000 cm⁻¹)面积占比为

52. 95 %, 为红外光谱中主要官能团特征吸收峰区域; 脂肪烃特征吸收峰(波数 3 000 ~ 2 800 cm⁻¹)面积占比为 31. 74 %; 羟基特征吸收峰(波数 3 600 ~ 3 100 cm⁻¹)面积占比为 13. 58 %。分别对芳香烃、含氧官能团、脂肪烃和羟基特征吸收峰区域进行分段分峰拟合, 获得各个区域内隐藏的子峰位置及数量(图 5b—e), 结合前人的研究成果^[39-41], 得到了各子峰的归属及相对含量(表 4), 计算得到干酪根芳碳率为 12. 5 %, 脂碳率为 87. 5 %, 脂肪链长度为 4. 94, 烷链支化度较小, 红外分

表3 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩有机质中碳原子化学位移的结构归属及相对含量

Table 3 Structural assignment and relative contents of carbon atoms with NMR chemical shifts in organic matter of shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

碳原子类型	化学位移/ 10^{-6}	归属	表达式	符号	相对含量/%
脂肪族碳	3 ~ 4	脂肪族终端甲基碳 1	CH_3-CH_3	f_{al}^{M}	6.40
	14 ~ 16	脂肪族终端甲基碳 2	$\text{R}-\text{CH}_3$	f_{al}^{M}	18.44
	16 ~ 22	芳香族甲基碳	$\text{Ar}-\text{CH}_3$	f_{ar}^{A}	27.79
	22 ~ 36	脂肪族亚甲基碳	CH_2-CH_3	f_{al}^{H}	18.58
	36 ~ 50	次甲基碳和季碳	CH, C	f_{al}^{D}	3.99
芳香族碳	100 ~ 110	质子化芳香族碳 1	$\text{Ar}-\text{H}$	f_{ar}^{H}	3.65
	111 ~ 118	质子化芳香族碳 2	$\text{Ar}-\text{H}$	f_{ar}^{H}	14.03
	123 ~ 129	质子化芳香族碳 3	$\text{Ar}-\text{H}$	f_{ar}^{H}	4.74
	137 ~ 148	脂肪族取代基碳	$\text{Ar}-\text{C}$	f_{al}^{C}	2.38

析结果与 ^{13}C NMR分析结果相符。

2.5 干酪根平均分子结构模型构建及验证

页岩干酪根没有固定的分子式和分子量,可以用平均分子结构模型来代表其分子式^[42]。由表1分析可知,N/C和S/C原子量比值较低,超90%以上的氮原子以吡啶氮形式存在,约60%的硫原子以亚砷硫的形式存在。为避免构建的平均分子结构模型分子量过大,在设计模型时选择占比具有绝对优势的典型官能团为代表,结合 ^{13}C NMR提供的页岩干酪根中碳骨架的定量信息以及FTIR提供的官能团的种类、位置分布和相对含量信息,确定干酪根初始平均分子结构模型的分子式为 $\text{C}_{188}\text{H}_{310}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}$,分子量为2 878 Da,与四川盆地龙马溪组页岩干酪根平均分子结构模型($\text{C}_{206}\text{H}_{158}\text{O}_{19}\text{N}_4\text{S}_4$)^[14]和渤海湾盆地南堡凹陷页岩干酪根分子模型($\text{C}_{199}\text{H}_{240}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{S}_2$)^[15]的原子数量级相符。

对比研究区实际页岩干酪根及其构建模型设计的分子结构中各原子个数可知(表5),设计分子式的H/C、O/C和N/C原子量比值与样品实际各原子量比值具有较高的匹配度。设计模型的S/C原子量比值相对误差较大,这是由于S原子个数较少,且在分子式构建过程中原子数必须为整数,但其相对误差小于10%,仍然具有较高的准确度,因此该构建的分子式具有准确性,可作为初始模型进行修正。构建的干酪根平均分子 $\text{C}_{188}\text{H}_{310}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}$ 中H/C原子量比值为1.648 9,O/C原子量比值为0.074 5,结合干酪根类型四分法,构建的干酪根属于I型,这与实验结果及前人研究的辽河坳陷西部陆相页岩有机质类型一致,通过与 ^{13}C NMR对比、优化,得到最终干酪根分子平均结构模型(图6)。从图6可以看出,模拟谱图与实际谱图具有较好的拟合程度,但在局部区域依然存在些许差异,其原因为实验中使用的仪器会在主峰两侧产生面积相同的旋转边

带,而模拟过程的谱图中没有旋转边带存在^[14],造成模拟谱图相较实验谱图存在小幅度的左移,然而模拟谱图结果仍在芳香族碳判识范围内,表明模拟结果具有可靠性。

构建的干酪根分子模型的结构参数与实验样品的结构参数具有较高的吻合性(表6),两者的结构参数差别较小,芳碳率具有差异是因为芳香烃多以6个碳的苯环存在,苯环取整后芳香族碳数出现微偏差,结构参数的一致再次说明构建的干酪根分子模型与实验样品相符。

样品干酪根真密度^[43]为1.116 5 g/cm³,构建的干酪根分子模型利用Material Studio软件NPT压缩密度为1.110 9 g/cm³,两者误差量小,说明构建的干酪根分模型与实验样品性质具有较好的吻合性。

综上,对比构建的干酪根分子模型与实际样品干酪根真密度、结构参数、类型、热解特性及 ^{13}C NMR谱图,均具有较好的一致性,表明所构建的干酪根分子模型与实际样品相符,为后续ReaxFF MD模拟提供了可靠的模型基础。I型干酪根以脂肪族链状结构为主,间带少量芳香结构,真密度较小,本次研究涉及到的构建干酪根分子模型的实验方法、分析流程及验证方法可以推广至其他地区与不同类型干酪根的构建,为大分子干酪根的构建提供了全面系统的指导方法。

3 页岩干酪根热解生烃特征

3.1 热重分析

利用热重分析仪对页岩干酪根进行热重(TG)分析,结果如图7所示。可见页岩干酪根热解失重主要分为3个阶段:①阶段I(热解温度<350℃),热重曲线缓慢下降,主要发生脱水反应及部分易断羧基官能

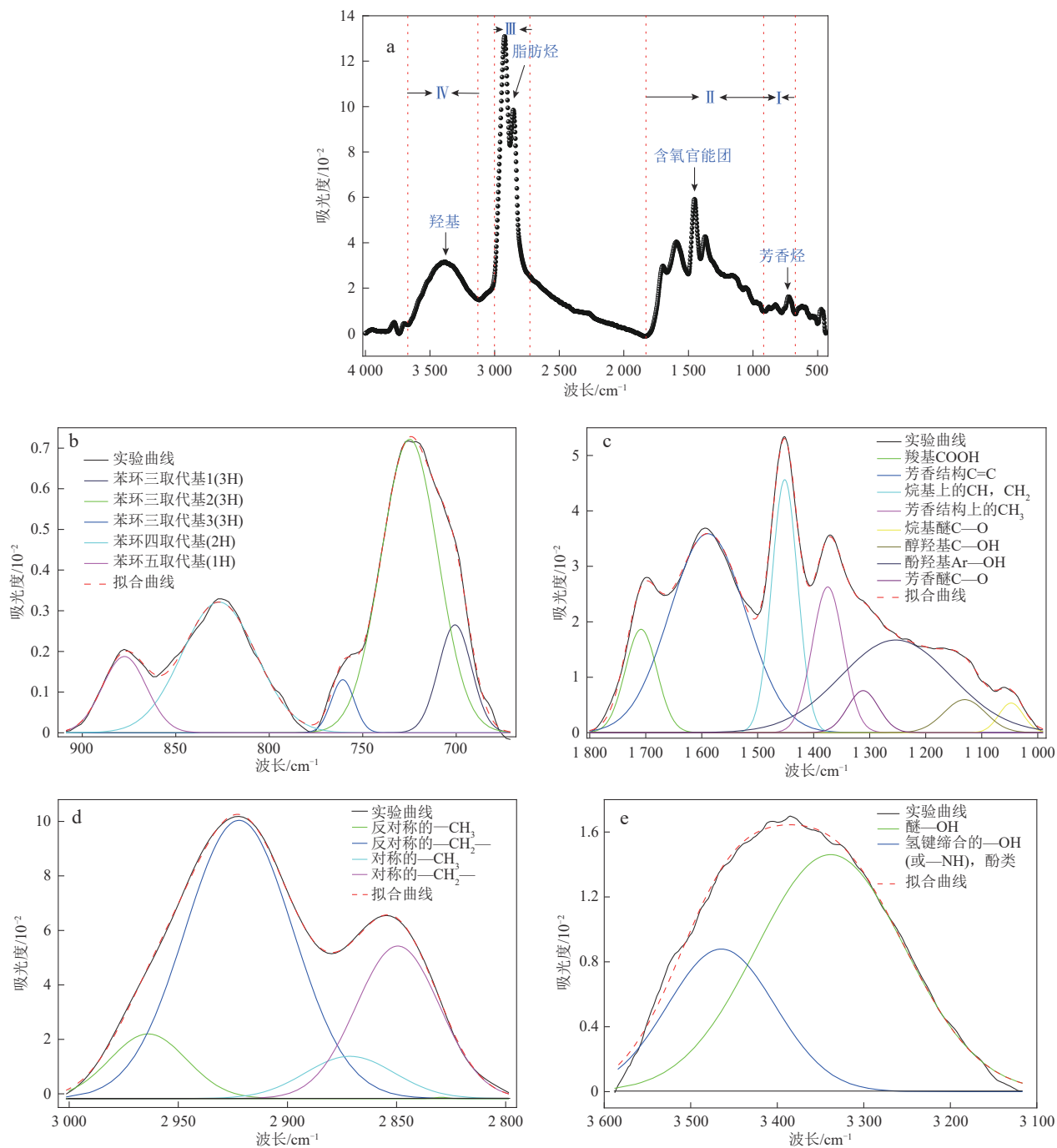


图5 辽河拗陷西部凹陷曙光地区页岩有机质红外光谱及分峰拟合图

Fig. 5 FTIR and peak fitting spectra of organic matter in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

a. FTIR 总图; b. 芳香烃; c. 含氧官能团; d. 脂肪烃; e. 羟基

(a图中 I 为芳香烃; II 为含氧官能团; III 为脂肪烃; IV 为羟基。)

团断裂溢出,此阶段失重占比较低;②阶段Ⅱ(热解温度 350 ~ 520 °C),为页岩干酪根热解生烃的主要阶段,页岩干酪根大分子发生裂解生烃,不断释放较低分子量的有机组分及无机气体,失重较大;③阶段Ⅲ(热解温度 520 ~ 750 °C),为页岩干酪根的芳香结构脱氢缩聚,失重占比较低,随着热解温度的升高,热重曲线逐渐趋于平缓。

3.2 反应分子动力学分析

3.2.1 热解体系构建与优化

利用 Material Studio 软件对干酪根二维分子结构模型进行分子几何优化、动力学退火、三维周期性盒子构建(15个干酪根分子)、NVE(微正则系综)动力学模

表4 辽河坳陷西部凹陷曙光地区红外光谱主要吸收峰的结构归属及相对含量

Table 4 Structural assignment and relative contents of organic functional groups corresponding to the dominant absorption peaks in FTIR spectra of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression					
所属区域	波数范围/cm ⁻¹	峰位波数/cm ⁻¹	归属结构	峰面积	相对含量/%
芳香烃区域	900 ~ 700	700. 61	3H	5. 87	10. 35
		724. 87	3H	27. 43	48. 35
		760. 65	3H	2. 01	3. 54
		826. 85	2H	15. 94	28. 08
		877. 44	1H	5. 50	9. 68
含氧官能团区域	1 800 ~ 1 000	1 047. 50	烷基醚C—O	29. 01	1. 67
		1 130. 39	醇羟基C—OH	55. 37	3. 18
		1 253. 28	酚羟基Ar—OH	412. 78	23. 74
		1 311. 77	芳香醚C—O	52. 43	3. 01
		1 374. 85	芳香结构上的CH ₃	182. 96	10. 52
		1 451. 76	烷基上的CH, CH ₂	263. 83	15. 17
		1 589. 21	芳香结构C=C	610. 73	35. 15
		1 708. 28	羧基COOH	131. 46	7. 56
脂肪烃区域	3 000 ~ 2 800	2 849. 38	对称的—CH ₂ —	267. 91	24. 77
		2 871. 39	对称的—CH ₃ —	79. 33	7. 33
		2 922. 15	反对称的—CH ₂ —	631. 79	58. 41
		2 963. 82	反对称的—CH ₃ —	102. 66	9. 49
羟基区域	3 600 ~ 3 100	3 338. 26	醚—OH	312. 46	70. 07
		3 464. 70	氢键缔合的—OH(或—NH), 酚类	133. 48	29. 93

表5 辽河坳陷西部凹陷曙光地区构建模型与实际样品相符情况

Table 5 Consistency between the constructed average molecular structure model of kerogen and actual samples for shales in the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression				
名称	原子量比值			
	H/C	O/C	N/C	S/C
实际样品(—)	1. 662 8	0. 075 8	0. 021 3	0. 004 9
构建模型(分子式C ₁₈₈ H ₃₁₀ O ₁₄ N ₄ S)	1. 648 9	0. 074 5	0. 021 2	0. 005 3
相对误差/%	-0. 833 8	-1. 757 1	-0. 109 9	8. 554 1

注:“—”代表无具体分子式。

拟、NPT(等温-等压)密度压缩和NVT(等温-等体积)循环退火等步骤操作,模拟过程及参数设置参考前人研究^[15],流程见图8。

3.2.2 反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟

利用AMS平台对Material Studio软件构建并优化后的具有周期性边界条件的干酪根立方晶胞进行ReaxFF MD模拟,选择ReaxFF模块的“Molecular Dynamics”任务,选择力场为“HCONSB”,时间步长为0.25 fs,目标温度为3 500 K,总反应步数为41万步,恒温器温度从0 ~ 1 000 K对应步数为1万步、1 000 ~ 3 500 K对应步数为40万步。ReaxFF MD计算得到的

失重结果与TG实验结果对比显示(图9a),干酪根ReaxFF MD模拟(升温速率25 K/ps)在2 000 ~ 3 000 K温度区间与干酪根TG实验(升温速率25 °C/min)在360 ~500 °C温度区间的失重变化具有较好的吻合度,这也表明研究过程中构建的干酪根分子具有较高准确度。

干酪根ReaxFF MD模拟产物分布结果如图9b所示,根据碳原子的数量,生烃产物可分为4类^[15,44]:气态烃组分(C₁—C₄)、轻油组分(C₅—C₁₃)、重油组分(C₁₄—C₃₉)及焦炭组分(C₄₀)。随着热解温度的升高,烃类产物变化呈现出液态产物(C₅—C₄₀)主要生成于低温区域、气态产物(C₁—C₄)主要生成于高温区域的规

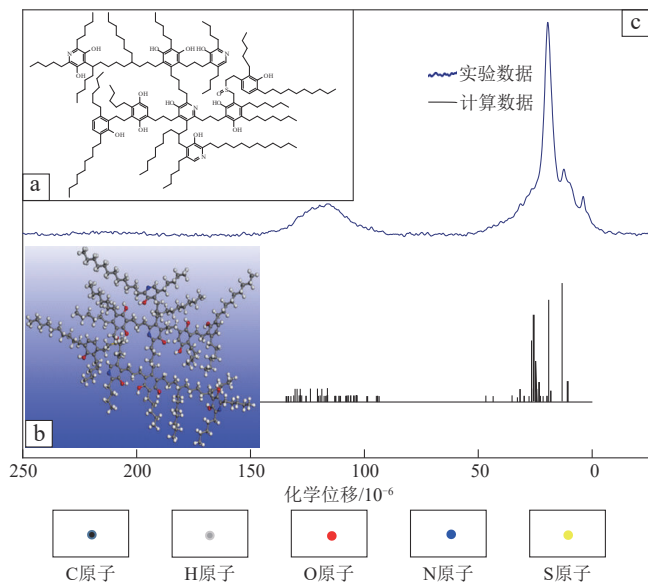


图6 辽河坳陷西部凹陷曙光地区干酪根平均分子结构模型($C_{188}H_{310}O_{14}N_4S$)及 ^{13}C NMR对照图

Fig. 6 Average molecular structure model ($C_{188}H_{310}O_{14}N_4S$) of kerogen and comparison of ^{13}C NMR-derived spectra between the model and actual samples for shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

a. 二维分子结构模型; b. 三维分子结构模型; c. 实验样品与模型计算 ^{13}C NMR对照图

表6 辽河坳陷西部凹陷曙光地区干酪根分子模型与实验样品结构参数对比

Table 6 Comparison of structural parameters between the average molecular structure model of kerogen and the tested shale samples from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

结构参数	符号	实验值	模型值
脂碳率/%	f_{ar}	75.20	73.40
芳碳率/%	f_{al}	24.80	26.60
烷链支化度	BI	0	0
亚甲基链碳数	C_n	4.94	5.04
桥碳与周碳比	X_{BP}	0	0

律^[20-21,45]。其中,气态烃组分质量占比逐渐增大,在3 500 K可高达41.32%;轻油组分质量占比从2 200 K开始迅速增加,至3 300 K达到最大(20.75%)后又开始下降;重油组分质量占比在2 800 K时达到最大(30.22%),温度高于2 800 K时发生二次裂解反应,重油质量占比开始明显减少;焦炭组分(C_{40})质量占比在3 300 K时降到最小(36.22%),此时干酪根热解生烃率高达61.67%,说明具有长脂肪链、高脂肪族占比和低芳香族占比的低熟I型页岩干酪根生油(气)潜力较大。

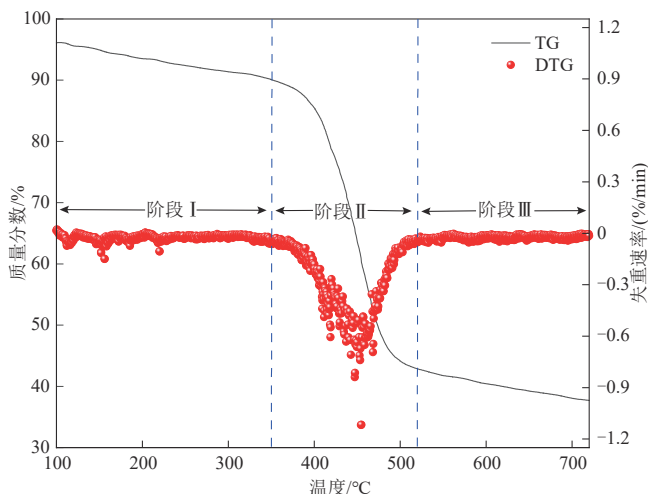


图7 辽河坳陷西部凹陷曙光地区页岩干酪根热重曲线图

Fig. 7 Thermogravimetric curves of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression
(TG为热重曲线;DTG为微商热重曲线。阶段I为弱键断裂阶段;阶段II为主要生烃阶段;阶段III为脱氢缩聚阶段。)

3.3 生烃反应路径及模式

干酪根分子在热解生油(气)过程中先后经历了生重油、轻油和气态烃的阶段,并在温度超过3300 K时出现缩聚,使焦炭组分增多。结合干酪根 ReaxFF MD模拟及烃源岩全过程生烃演化模式^[46],从微观角度分析干酪根热解生烃反应路径(图10),从图中可知,页岩热演化生烃过程主要划分为3个阶段:①未熟-低熟阶段,干酪根主要发生结构变化及弱键断裂,生成未熟油和过渡带气,随着成熟度的增大,产物逐渐以重油为主,同时生成少量轻油及小分子物质,因此,此阶段演化的烃类产品主要为包含大分子重油及少量游离烃的未熟油和过渡带气,属于有机质热演化的最初阶段;②成熟阶段,干酪根快速裂解生成大量液态烃,同时伴随生成少量气态烃,随着成熟度的增大,重油会发生裂解生成轻油和气态烃,此阶段为有机质热演化生成原油及其伴生气的主要阶段;③高成熟-过成熟阶段,干酪根裂解生成气态烃,重油裂解生成轻油和气态烃,轻油裂解生成气态烃,同时,干酪根、重油和轻油均会发生缩聚反应生成焦炭^[44],页岩生烃过程逐渐从干酪根裂解转变成液态烃裂解,产物逐渐由重烃过渡到小分子轻烃,此阶段主要以生气为主,包含干酪根降解气和原油裂解气。

结合本次 ReaxFF MD模拟结果及前人研究成果^[47-51],推测出干酪根分子热演化生烃过程(图11)。首先,干酪根分子的三维立体结构分解生成少量的

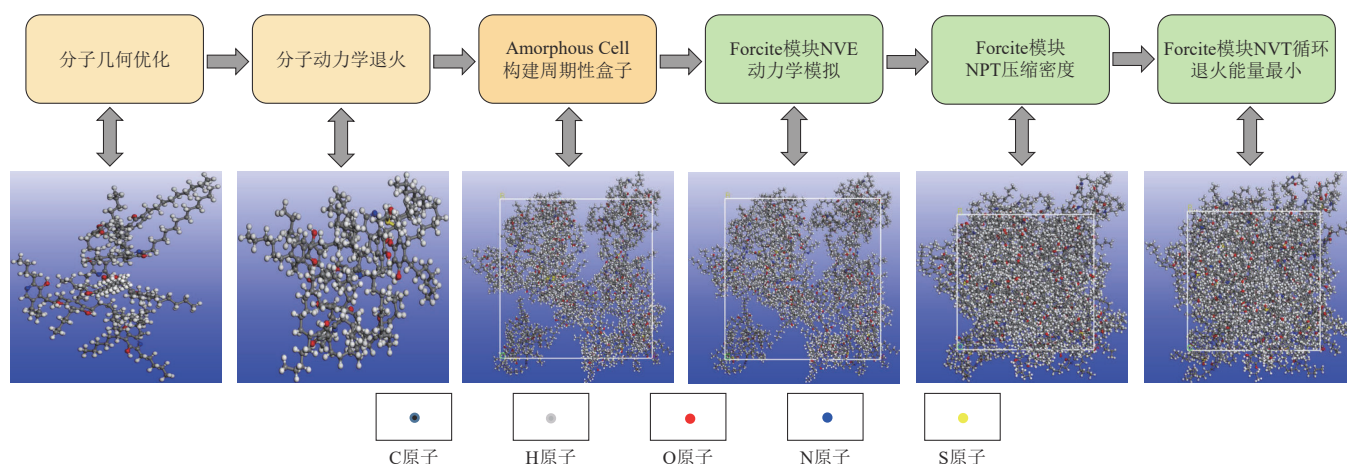


图8 辽河拗陷西部凹陷曙光地区干酪根热解生烃体系构建与优化

Fig. 8 Construction and optimization of the hydrocarbon generation system for kerogen pyrolysis of shales in the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

(NVE为微正则系综;NPT为等温-等压;NVT为等温-等体积。)

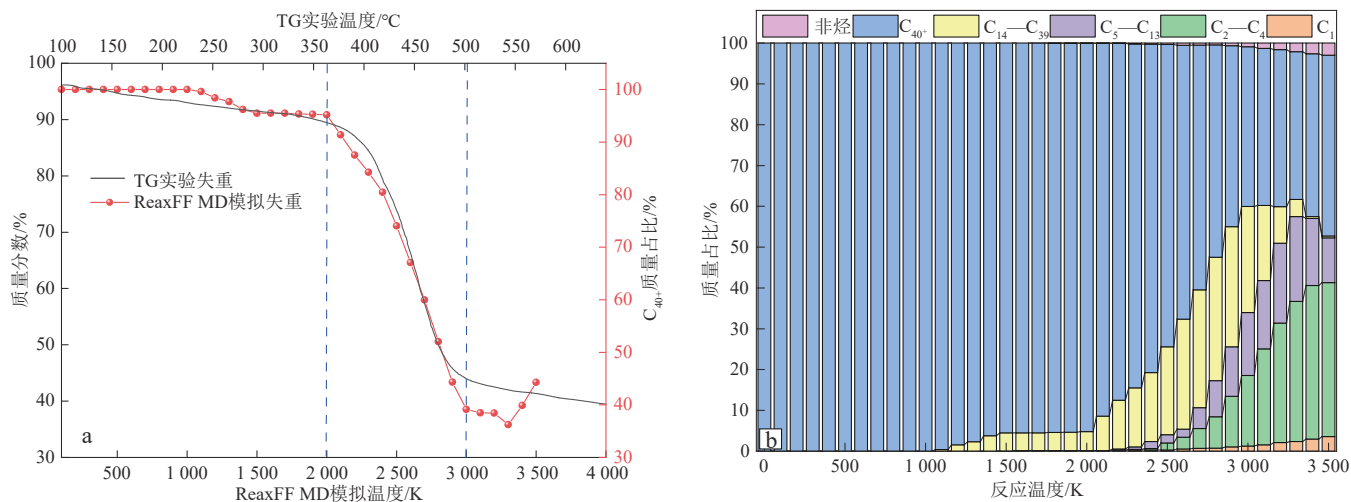


图9 辽河拗陷西部凹陷曙光地区反应分子动力学与热重分析失重对比(a)及干酪根反应分子动力学模拟产物分布柱状图(b)

Fig. 9 Comparison of weight losses derived through ReaxFF MD and thermogravimetric analysis of kerogen in shales from the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

(ReaxFF MD为反应分子动力学;TG为热重分析。)

分子片段,并伴有小分子碎片生成,断键部位主要为与羰基碳原子相连的C—C键和羧基、脂肪族碳上的C—N键和C—S键等,形成未熟油和过渡带气,随着成熟度增大,产物逐渐以大分子重油及少量游离烃为主;然后,干酪根进入成熟阶段,干酪根分子及分子片段继续分解产生大量的自由基和更小分子碎片,断键部位主要为脂环或脂肪链中的C—C键和C—O键,支链结构中的C—C键及与芳香族碳原子相连的 β 位C—C键和C—N键,同时自由基会发生重组,在此过程中烷基自由基失去或得到一个氢自由基,生成烷烃或烯烃,断键部位为脂肪链上的C—C键和C—H键、芳香族碳原子相连的C—O键和C—S

键以及与芳香族相连的C—C键,产物主要为液态烃和伴生气;最后,高成熟-过成熟阶段,芳香族碳原子上的C—H键及与脂肪族相连的C—C键断裂,生成氢自由基和脂肪族碎片,液态烃脂肪链及芳香结构的C—C键和C—H键断裂生成轻油,同时芳香结构进一步脱氢缩聚形成焦炭。

基于ReaxFF MD模拟、TG实验和化学键能的研究,从分子角度揭示了辽河拗陷西部凹陷曙光地区沙四段页岩I型低熟干酪根的热解生烃特征,并探讨了其生烃反应路径与生烃模式,研究结果可为研究区页岩与其他盆地I型干酪根页岩的油气勘探开发提供理论指导及数据支撑。

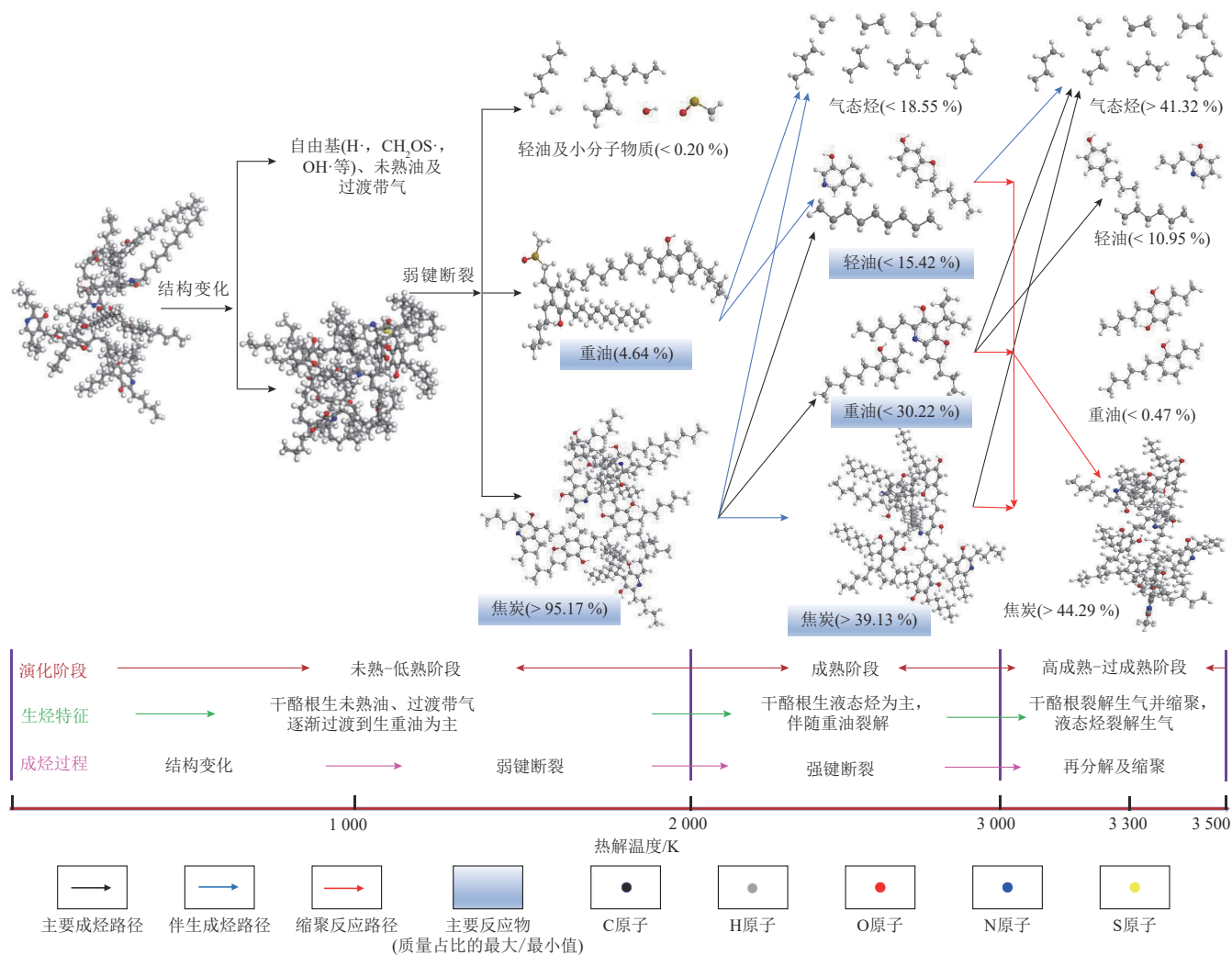


图10 辽河坳陷西部凹陷曙光地区干酪根热解生烃反应路径示意图

Fig. 10 Schematic diagram showing the reaction pathway for hydrocarbon generation from kerogen pyrolysis of shales in the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression

4 结论

1) 确定了干酪根最终二维分子结构模型 ($C_{188}H_{310}O_{14}N_4S$), 干酪根分子主体为脂肪族和芳香族化合物组成的网状结构, 其中杂原子氮以吡啶氮形式存在、杂原子硫以亚砷硫形式存在, 该分子具有脂肪族占比高、芳香族占比低和脂肪链较长等特征。

2) 由15个干酪根二维分子构建了具有周期性边界条件的立方晶胞(边长为4.013 nm), 其密度为1.1109 g/cm³, 与页岩样品干酪根真密度1.1165 g/cm³相符, 干酪根分子ReaxFF MD模拟与干酪根TG实验的失重曲线变化趋势具有较好的吻合度。

3) 温度是影响反应分子动力学热解产物分布的重要因素。液态产物的生成主要发生在低温区域, 气

态烃的生成主要发生在高温区域。随着热解温度的升高, 气态烃组分质量占比逐渐增大(3500 K时高达41.32%), 轻油组分质量占比先增大后减小(3300 K时高达20.75%), 重油组分质量占比先增大后减小(2800 K时高达30.22%), 焦炭组分质量占比逐渐减小后突然增大(3300 K最小, 为36.22%), 高温阶段热解产物中液态烃会发生二次裂解, 焦炭会发生缩聚反应。

4) 页岩干酪根生烃演化经历了结构变化、弱键断裂、强键断裂、二次裂解和缩聚反应阶段, 此期间会逐步发生脂肪族杂原子断键及碳-氢原子断键、芳香族杂原子断键及碳-氢原子断键和芳环脱氢缩聚反应, 断键生烃难易程度与所含官能团的键能大小成正相关, 含有脂肪族碳较多的I型干酪根相较于其他类型干酪根更易生成油气。

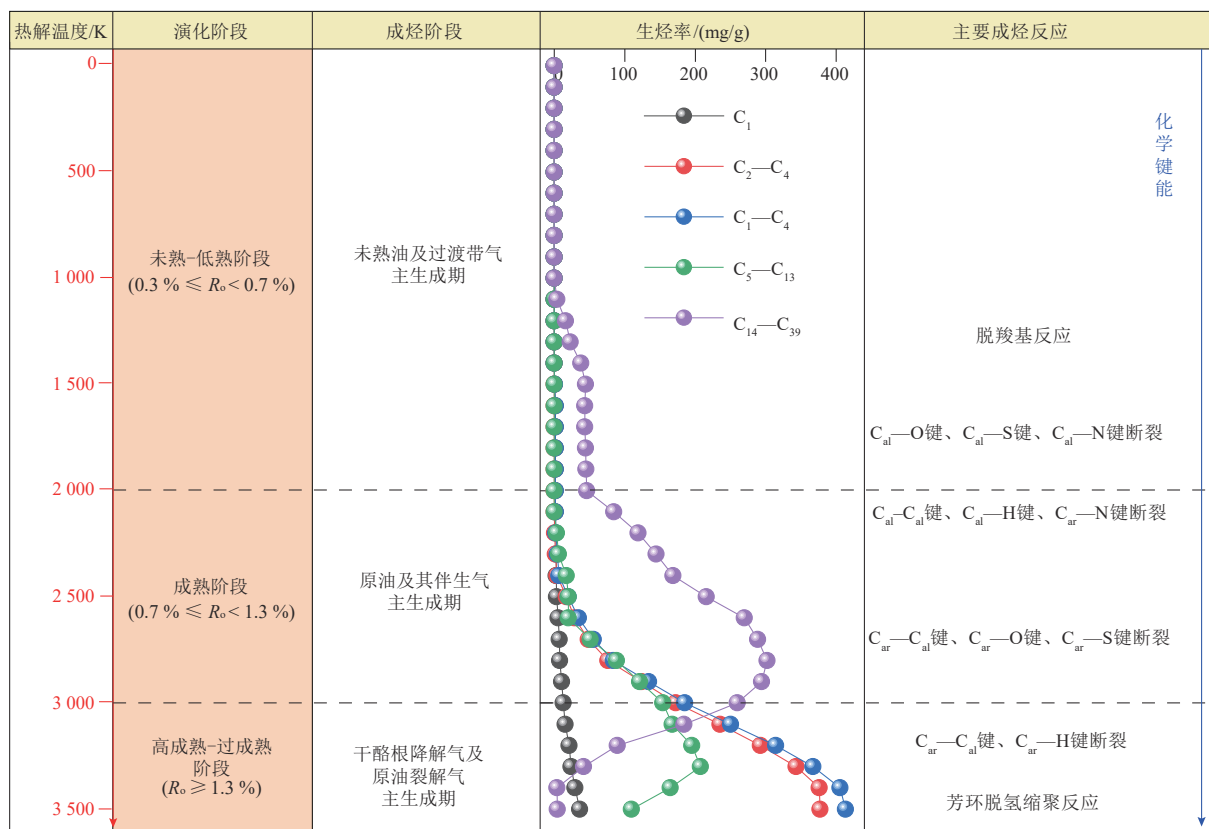


图 11 辽河坳陷西部凹陷曙光地区干酪根热解生烃模式及成烃反应

Fig. 11 Hydrocarbon generation model and reactions from kerogen pyrolysis of shales in the Shuguang area, Western Sag, Liaohe Depression
(C_{ar} 为芳香族碳; C_{al} 为脂肪族碳。)

参 考 文 献

- [1] 邹才能, 杨智, 张国生, 等. 非常规油气地质学理论技术及实践[J]. 地球科学, 2023, 48(6): 2376-2397.
ZOU Caineng, YANG Zhi, ZHANG Guosheng, et al. Theory, technology and practice of unconventional petroleum geology [J]. Earth Science, 2023, 48(6): 2376-2397.
- [2] 刘翰林, 邹才能, 邱振, 等. 陆相黑色页岩沉积环境及有机质富集机制——以鄂尔多斯盆地长7段为例[J]. 沉积学报, 2023, 41(6): 1810-1829.
LIU Hanlin, ZOU Caineng, QIU Zhen, et al. Sedimentary depositional environment and organic matter enrichment mechanism of lacustrine black shales: A case study of the Chang 7 member in the Ordos Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2023, 41(6): 1810-1829.
- [3] 王建, 郭秋麟, 赵晨蕾, 等. 中国主要盆地页岩油气资源潜力及发展前景[J]. 石油学报, 2023, 44(12): 2033-2044.
WANG Jian, GUO Qiulin, ZHAO Chenlei, et al. Potentials and prospects of shale oil-gas resources in major basins of China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(12): 2033-2044.
- [4] ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua, et al. Types and resource potential of continental shale oil in China and its boundary with tight oil [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(1): 1-11.
- [5] HU Suyun, ZHAO Wenzhi, HOU Lianhua, et al. Development potential and technical strategy of continental shale oil in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 877-887.
- [6] 金之钧, 朱如凯, 梁新平, 等. 当前陆相页岩油勘探开发值得关注的几个问题[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(6): 1276-1287.
JIN Zhijun, ZHU Rukai, LIANG Xiping, et al. Several issues worthy of attention in current lacustrine shale oil exploration and development [J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(6): 1276-1287.
- [7] 郭旭升, 马晓潇, 黎茂稳, 等. 陆相页岩油富集机理探讨[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1333-1349.
GUO Xusheng, MA Xiaoxiao, LI Maowen, et al. Mechanisms for lacustrine shale oil enrichment in Chinese sedimentary basins [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1333-1349.
- [8] TONG Jianhui, JIANG Xiumin, HAN Xiangxin, et al. Evaluation of the macromolecular structure of Huadian oil shale Kerogen using molecular modeling [J]. Fuel, 2016, 181: 330-339.
- [9] MIKNIS F P, NETZEL D A, SMITH J W, et al. ^{13}C NMR measurements of the genetic potentials of oil shales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46(6): 977-984.

- [10] QIN Kuangzong, CHEN Deyu, LI Zhanguang. A new method to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(6): 865–872.
- [11] BEHAR F, VANDENBROUCKE M. Chemical modelling of kerogens[J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(1): 15–24.
- [12] 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.
- [13] WANG Qing, PAN Shuo, BAI Jingru, et al. Experimental and dynamics simulation studies of the molecular modeling and reactivity of the Yaojie oil shale kerogen[J]. *Fuel*, 2018, 230: 319–330.
- [14] 刘向君, 罗丹序, 熊健, 等. 龙马溪组页岩干酪根平均分子结构模型的构建[J]. *化工进展*, 2017, 36(2): 530–537.
- LIU Xiangjun, LUO Danxu, XIONG Jian, et al. Construction of the average molecular modeling of the kerogen from the Longmaxi Formation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(2): 530–537.
- [15] SHI Kanyuan, CHEN Junqing, PANG Xiongqi, et al. Average molecular structure model of shale kerogen: Experimental characterization, structural reconstruction, and pyrolysis analysis[J]. *Fuel*, 2024, 355: 129474.
- [16] TISSOT B P, WELTE D H. Mathematical models: A quantitative approach to the evaluation of oil and gas prospects[M]/TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer, 1978: 500–521.
- [17] 张谦, 金之钧, 朱如凯, 等. 岩石热解方法应用于页岩油气研究需注意的几个问题[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(4): 1020–1032.
- ZHANG Qian, JIN Zhijun, ZHU Rukai, et al. Remarkable issues of Rock-Eval pyrolysis in the assessment of shale oil/gas[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(4): 1020–1032.
- [18] TISSOT B P, WELTE D H. *Petroleum formation and occurrence* [M]. 2nd ed. Berlin: Springer, 1984: 1–554.
- [19] SALMON E, VAN DUIN A C T, LORANT F, et al. Early maturation processes in coal. Part 2: Reactive dynamics simulations using the ReaxFF reactive force field on Morwell Brown coal structures[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(12): 1195–1209.
- [20] LIU Xiaoping, ZHAN Jinhui, LAI Dengguo, et al. Initial pyrolysis mechanism of oil shale kerogen with reactive molecular dynamics simulation[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(5): 2987–2997.
- [21] QIAN Yanan, ZHAN Jinhui, LAI Dengguo, et al. Primary understanding of non-isothermal pyrolysis behavior for oil shale kerogen using reactive molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(28): 12093–12100.
- [22] ZHONG Qifan, MAO Qiuyun, XIAO Jin, et al. ReaxFF simulations of petroleum coke sulfur removal mechanisms during pyrolysis and combustion[J]. *Combustion and Flame*, 2018, 198: 146–157.
- [23] ZHANG Zhijun, CHAI Jun, ZHANG Hanyu, et al. Structural model of Longkou oil shale Kerogen and the evolution process under steam pyrolysis based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2021, 43(2): 252–265.
- [24] HAN Qiuya, LI Meijun, LIU Xiaoqiang, et al. A maturation scale for molecular simulation of Kerogen thermal degradation[J]. *Organic Geochemistry*, 2023, 175: 104507.
- [25] ZHANG Zhijun, GUO Liting, ZHANG Hanyu, et al. Comparing product distribution and desulfurization during direct pyrolysis and hydrolysis of Longkou oil shale kerogen using reactive MD simulations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(47): 25335–25346.
- [26] UNGERER P, COLLELL J, YIANNOURAKOU M. Molecular modeling of the volumetric and thermodynamic properties of kerogen: Influence of organic type and maturity[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 91–105.
- [27] WU Ziheng, XU Zhiguo. Experimental and molecular dynamics investigation on the pyrolysis mechanism of Chang 7 type- II oil shale kerogen[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 209: 109878.
- [28] 王民, 余昌琦, 费俊胜, 等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J]. *石油与天然气地质*, 2023, 44(6): 1442–1452.
- WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications[J]. *Oil & Gas Geology*, 2023, 44(6): 1442–1452.
- [29] 宋兵, 王波, 刘兴周, 等. 辽河西部凹陷曙北地区沙四段薄砂层成因类型及分布规律[J]. *地质与资源*, 2021, 30(6): 698–706.
- SONG Bing, WANG Bo, LIU Xingzhou, et al. Genetic types and distribution rules of thin sand layers in the fourth member of Shahejie Formation in Shubei area of the western sag, Liaohe Depression[J]. *Geology and Resources*, 2021, 30(6): 698–706.
- [30] 李毅, 方石, 孙平昌, 等. 辽河盆地西部凹陷沙河街组古近系页岩气成藏地质条件研究[J]. *地质与资源*, 2017, 26(2): 140–146.
- LI Yi, FANG Shi, SUN Pingchang, et al. Geological conditions of shale gas accumulation of Paleogene Shahejie Formation in the western sag of Liaohe Basin[J]. *Geology and Resources*, 2017, 26(2): 140–146.
- [31] 黄潇, 张金川, 李晓光, 等. 陆相页岩孔隙类型、特征及油气共聚过程探讨——以辽河凹陷西部凹陷为例[J]. *天然气地球科学*, 2015, 26(7): 1422–1432.
- HUANG Xiao, ZHANG Jinchuan, LI Xiaoguang, et al. Pore types and characteristics of continental shale and discussion on the process of oil and gas accumulation: A case study of the western sag of Liaohe Depression[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2015, 26(7): 1422–1432.
- [32] ZHANG Lanjun, LI Zenghua, HE Wenjing, et al. Study on the

- change of organic sulfur forms in coal during low-temperature oxidation process[J]. *Fuel*, 2018, 222: 350–361.
- [33] LI Lin, LI Zhihao, MA Chuandong, et al. Molecular dynamics simulations of nonionic surfactant adsorbed on subbituminous coal model surface based on XPS analysis[J]. *Molecular Simulation*, 2019, 45(9): 736–742.
- [34] DING Dianshi, LIU Guijian, FU Biao. Influence of carbon type on carbon isotopic composition of coal from the perspective of solid-state ^{13}C NMR[J]. *Fuel*, 2019, 245: 174–180.
- [35] WANG Qing, YE Jiangbin, YANG Hongyang, et al. Chemical composition and structural characteristics of oil shales and their kerogens using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(8): 6271–6280.
- [36] FENG Yesu, LE DOAN T V, POMERANTZ A E. The chemical composition of bitumen in pyrolyzed green river oil shale: Characterization by ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(12): 7314–7323.
- [37] YANG Fan, HOU Yucui, WU Weize, et al. A new insight into the structure of Huolinhe lignite based on the yields of benzene carboxylic acids[J]. *Fuel*, 2017, 189: 408–418.
- [38] WEI Qiang, TANG Yuegang. ^{13}C -NMR study on structure evolution characteristics of high-organic-sulfur coals from typical Chinese areas[J]. *Minerals*, 2018, 8(2): 49.
- [39] 郑庆荣, 曾凡桂, 张世同. 中变质煤结构演化的 FT-IR 分析[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(3): 481–486.
- ZHENG Qingrong, ZENG Fangui, ZHANG Shitong. FT-IR study on structure evolution of middle maturate coals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(3): 481–486.
- [40] IBARRA J V, MOLINER R, BONET A J. FT-i. r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis [J]. *Fuel*, 1994, 73(6): 918–924.
- [41] 韩峰, 张衍国, 蒙爱红, 等. 云南褐煤结构的 FTIR 分析[J]. *煤炭学报*, 2014, 39(11): 2293–2299.
- HAN Feng, ZHANG Yanguo, MENG Aihong, et al. FTIR analysis of Yunnan lignite [J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(11): 2293–2299.
- [42] RU Xin, CHENG Zhiqiang, SONG Lihua, et al. Experimental and computational studies on the average molecular structure of Chinese Huadian oil shale kerogen [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1030: 10–18.
- [43] GOLDENBERG M, VREEMAN G, SUN D J, et al. A material-sparing simplified buoyancy method for determining the true density of solids [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2023, 635: 122694.
- [44] ZHENG Mo, LI Xiaoxia, LIU Jian, et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 2942–2951.
- [45] XU Fang, LIU Hui, WANG Qing, et al. ReaxFF-based molecular dynamics simulation of the initial pyrolysis mechanism of lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 195: 106147.
- [46] 李剑, 马卫, 王义凤, 等. 腐泥型烃源岩生排烃模拟实验与全过程生烃演化模式[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(3): 445–454.
- LI Jian, MA Wei, WANG Yifeng, et al. Modeling of the whole hydrocarbon-generating process of sapropelic source rock [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(3): 445–454.
- [47] 洪智宾, 吴嘉, 方朋, 等. 纳米限域下页岩中可溶有机质的非均质性及其页岩油赋存状态[J]. *岩性油气藏*, 2024, 36(6): 160–168.
- HONG Zhibin, WU Jia, FANG Peng, et al. Heterogeneity of soluble organic matter in shale and occurrence state of shale oil under nanoconfinement[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2024, 36(6): 160–168.
- [48] 宋书伶, 杨二龙, 沙明宇. 基于分子模拟的页岩油赋存状态影响因素研究[J]. *油气藏评价与开发*, 2023, 13(1): 31–38.
- SONG Shuling, YANG Erlong, SHA Mingyu. Influencing factors of occurrence state of shale oil based on molecular simulation[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2023, 13(1): 31–38.
- [49] 郭旭升, 胡东风, 俞凌杰, 等. 页岩自封闭性与页岩气保存的微观机理研究[J]. *石油实验地质*, 2023, 45(5): 821–831.
- GUO Xusheng, HU Dongfeng, YU Lingjie, et al. Study on the micro mechanism of shale self-sealing and shale gas preservation [J]. *PETROLEUM GEOLOGY & EXPERIMENT*, 2023, 45(5): 821–831.
- [50] SHI Lei, LIU Qingya, GUO Xiaojin, et al. Pyrolysis behavior and bonding information of coal—A TGA study [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 108: 125–132.
- [51] SHI Lei, LIU Qingya, ZHOU Bin, et al. Interpretation of methane and hydrogen evolution in coal pyrolysis from the bond cleavage perspective [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(1): 429–437.

(编辑 许 诺)