

开启原位研究页岩有机质分子结构及孔隙形成演化微观机制的新篇章

曾文人^{1,2}, 陈维堃^{1,2}, 王梓^{1,2}, 方谔慧^{1,2}, 郭毅³, 张远^{1,2}, 张聪^{1,2}, 张斌⁴, 李浩涵^{1,2}, 腾格尔^{1,2*}

1. 多资源协同陆相页岩油绿色开采全国重点实验室, 大庆 163712

2. 中国地质调查局油气资源调查中心, 北京 100083

3. 武汉理工大学材料研究与测试中心, 武汉 430070

4. 重庆大学分析测试中心, 重庆 401331

* 通讯作者, E-mail: tenger67@163.com

2025-07-09收稿, 2025-12-01修回, 2026-01-08接受, 2026-03-16网络版发表

国家自然科学基金项目(42172171、U2244208、42302177)资助

摘要 页岩气作为全球能源转型的重要组成部分, 其开发潜力与储层中纳米级有机质孔隙的结构特征密切相关。然而, 传统表征技术受限于分辨率或样品制备方法, 难以实现有机质孔隙边缘有机质分子结构的原位观测, 导致对页岩有机质孔隙形成机制的认知未能得到进一步突破。为此, 本研究应用聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)与高分辨透射电子显微镜(HRTEM)联用技术, 实现不同热演化阶段有机质分子结构变化的原位观测, 有助于研究有机质孔隙形成与演化之间的内在联系, 对于深入认识有机质孔隙保持与致密化的微观机制有重要意义。结果表明: 随着页岩样品的热成熟度升高, 页岩有机质孔隙边缘有机质分子结构从无序短程排列逐步转变为有序层状堆叠结构, 过成熟阶段出现明显的石墨化现象。此外, 首次原位观测到两种表现未穿透型有机质孔隙(蜂窝状萌芽型有机质孔隙和致密化有机质孔隙)。其中, 蜂窝状萌芽型有机质孔隙表现出无序短程分子结构, 致密化有机质孔隙则表现出高度有序的层状堆叠结构, 这与石墨化过程密切相关。本研究突破了传统技术局限, 为揭示页岩有机质孔隙动态演化微观机制提供了新方法和新思路, 对页岩气储层评价及开发方案优化具有重要指导意义。

关键词 页岩, 有机质孔隙, 透射电镜, 分子结构

1 前言

页岩气作为一种重要的非常规天然气资源, 其储量规模大、分布范围广, 具有极大的勘探开发潜力(Jarvie等, 2007; Loucks等, 2009; Curtis, 2002; Liu等, 2014, 2021, 2022, 2024; Zou等, 2015; Nie等, 2025; Jiang和Liu, 2025)。有机质孔隙不仅是页岩气赋存的主要空间, 其形态、连通性及分子结构特征还直接控制着气体的吸附、解吸与运移效率(Zheng等, 2019; Feng等, 2020; Wang等, 2021)。然而, 目前对页岩有机质孔隙形成机制的认知仍局限于宏观或微米尺度, 分子层面的

动态演化过程尚不明确, 有机质孔隙保持和致密化的本质规律还未厘清, 这严重制约了页岩气储层评价与开发技术的优化(Liu Q Y等, 2018, 2019; Ji等, 2019; Qiu和Zou, 2020; Zhang W等, 2020; Zou等, 2022; Hu等, 2024)。若要解决这一问题, 需要从技术手段上进行突破, 探索出适用于页岩有机质孔隙边缘有机质分子结构原位表征的技术手段。

近年来, 以扫描电子显微镜(SEM)(电子显微镜以下简称为电镜)、聚焦离子束-氢离子显微镜(FIB-HIM)和纳米计算机断层扫描(nano-CT)为代表的表征技术, 在揭示页岩孔隙网络的三维形态及连通性方面取得了显著进展

中文引用格式: 曾文人, 陈维堃, 王梓, 方谔慧, 郭毅, 张远, 张聪, 张斌, 李浩涵, 腾格尔. 2026. 开启原位研究页岩有机质分子结构及孔隙形成演化微观机制的新篇章. 中国科学: 地球科学, 56(4): 1523–1534, doi: [10.1360/N072025-0366](https://doi.org/10.1360/N072025-0366)

英文引用格式: Zeng W, Chen W, Wang Z, Fang R, Guo Y, Zhang Y, Zhang C, Zhang B, Li H, Tenger B. 2026. Opening a new chapter in *in-situ* research on microscopic mechanisms of shale organic matter pore evolution. Science China Earth Sciences, 69(4): 1486–1497, <https://doi.org/10.1007/s11430-025-1828-4>

(Wang P F等, 2016; Wu等, 2020; Xie等, 2024)。然而, 受限于分辨率, 这些技术无法捕捉有机质在热演化过程中分子结构的变化。

高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)作为一种具有原子级分辨能力的表征技术, 为破解这一科学难题提供了技术支持, 其核心优势在于能够直接观测物质在原子尺度的排列特征(Reimer, 1997; Thomas和Midgley, 2004; Williams和Carter, 2009)。这种技术在地球科学领域的应用虽然起步较晚, 但在材料科学、化学和生物学中已有诸多成功案例。例如, 在锂离子电池研发中, HRTEM成功捕捉了电极材料充放电过程中锂离子的嵌入/脱出机制(Woods等, 2019); 在催化剂研究中, 揭示了活性金属纳米颗粒表面原子台阶结构与催化活性的构效关系(Rout等, 2016)。

目前, 部分学者在地球科学领域使用透射电镜(TEM)提供的分子级分辨率的图像进行研究, 但其TEM样品制备大多需要将干酪根从岩石样品中分离, 破坏了有机质孔隙的原始结构(Kwiecińska等, 2019; Su等, 2024), 导致原位观测无法实现, 从而制约了对页岩有机质孔隙演化本质规律的研究。因此, 在保持样品有机质孔隙结构完整性的前提下, 实现页岩有机质TEM超薄样品的原位制备成为关键难题。

近年来, 聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)形成的纳米加工技术可以实现对样品的目标区域进行可视条件下的定点微纳米尺度精准切割, 超薄试样的成功率得到极大提高, 使固体块状样品的TEM样品原位制备不再是一大难题(Romano-Rodríguez和Hernández-Ramírez, 2007; Stokes等, 2009)。但是, 目前FIB-SEM通常用于制备金属、陶瓷以及半导体材料等均一性强的固体的TEM样品(Giannuzzi和Stevie, 1999; Wirth, 2009; Richter和Chrapoński, 2018; Li等, 2021), 而页岩样品的非均质性较强, 制备过程中可能出现热效应、变形和脱落现象。因此, 需要探索FIB-SEM制备页岩TEM样品的方法, 以实现FIB-SEM和HRTEM联用技术在页岩有机质孔隙边缘有机质分子结构的原位表征研究中的有效应用。

本研究通过将FIB-SEM、HRTEM技术应用于页岩有机质分子结构的研究中, 避免传统机械破碎或化学分离对有机质孔隙原始结构的破坏, 开启了基于原位研究的页岩有机质孔隙边缘有机质分子结构表征的新思路, 为揭示页岩有机质孔隙保持或致密化的微观机制提供了重要的技术支撑。

2 地质背景

本次研究中使用的页岩样品取自于中国南方上扬子

地台的四川盆地。四川盆地总面积约为 $18 \times 10^4 \text{ km}^2$, 是一个多期次叠合盆地, 包括6个构造单元(图1; Wang S F等, 2016; Li等, 2018)。作为中国天然气的主要产地之一, 四川盆地目前已经建成以涪陵、威远-威荣、长宁-昭通为主的几大页岩气田(图1), 这主要得益于其特殊的区域地质背景(Zou等, 2015; Guo, 2016; He等, 2017; Feng等, 2018; Nie等, 2020)。

首先, 自古生代以来, 四川盆地先后经历加里东期、海西期、印支期、燕山期及喜马拉雅期等5期强烈构造运动, 导致早期深埋藏、后期强抬升的构造格局的形成, 为页岩有机质孔隙的形成和页岩气的生成提供了有利条件(Burchfiel等, 1995; Jin等, 2018)。其次, 四川盆地及周缘地区广泛发育6套海相、海陆过渡相和陆相页岩地层, 以志留系龙马溪组(S_1l)、寒武系筇竹寺组(C_1q)、寒武系牛蹄塘组(C_1n)最为典型, 其页岩厚度大、有机质剪度高, 为页岩气的形成提供了足够的物质基础(Borjigin等, 2017; Liang等, 2019; Nie等, 2021)。最后, 四川盆地具有相对稳定的构造背景, 盆地内断裂发育较少, 而且发育有五峰组、茅口组等多套区域性盖层, 为页岩气藏的保存提供了有利条件(Guo等, 2017, 2025; Borjigin等, 2017; Jin等, 2018)。

3 样品和方法

3.1 样品

本次研究样品取自四川盆地及周缘钻井的寒武系筇竹寺组(C_1q)、寒武系牛蹄塘组(C_1n)、志留系龙马溪组(S_1l)和侏罗系凉高山组(J_2l), 取样井位见图1。样品均为岩芯样品, 页岩有机质孔隙比较发育。此外, 选取不同成熟度的页岩样品, 有助于更好地建立应用FIB-SEM和HRTEM原位研究页岩有机质孔隙结构的方法。

为了尽量减少混杂变量的影响并聚焦于热成熟度这一主要因素, 本次研究选取的样品均以I型干酪根为主, 且具有相似的矿物组成。在使用FIB-SEM制备页岩TEM样品时, 所选取的目标微区均被相似的矿物包裹与支撑。此外, 选取的目标微区为焦沥青, 其原因在于聚焦对研究区高-过成熟页岩有机质孔隙贡献最为显著的组分(Yang等, 2017; Borjigin等, 2017, 2021; Zhang W等, 2020; Teng等, 2022)。

3.2 方法

3.2.1 激光拉曼

进行激光拉曼实验前, 将所采的岩石样品制备成大

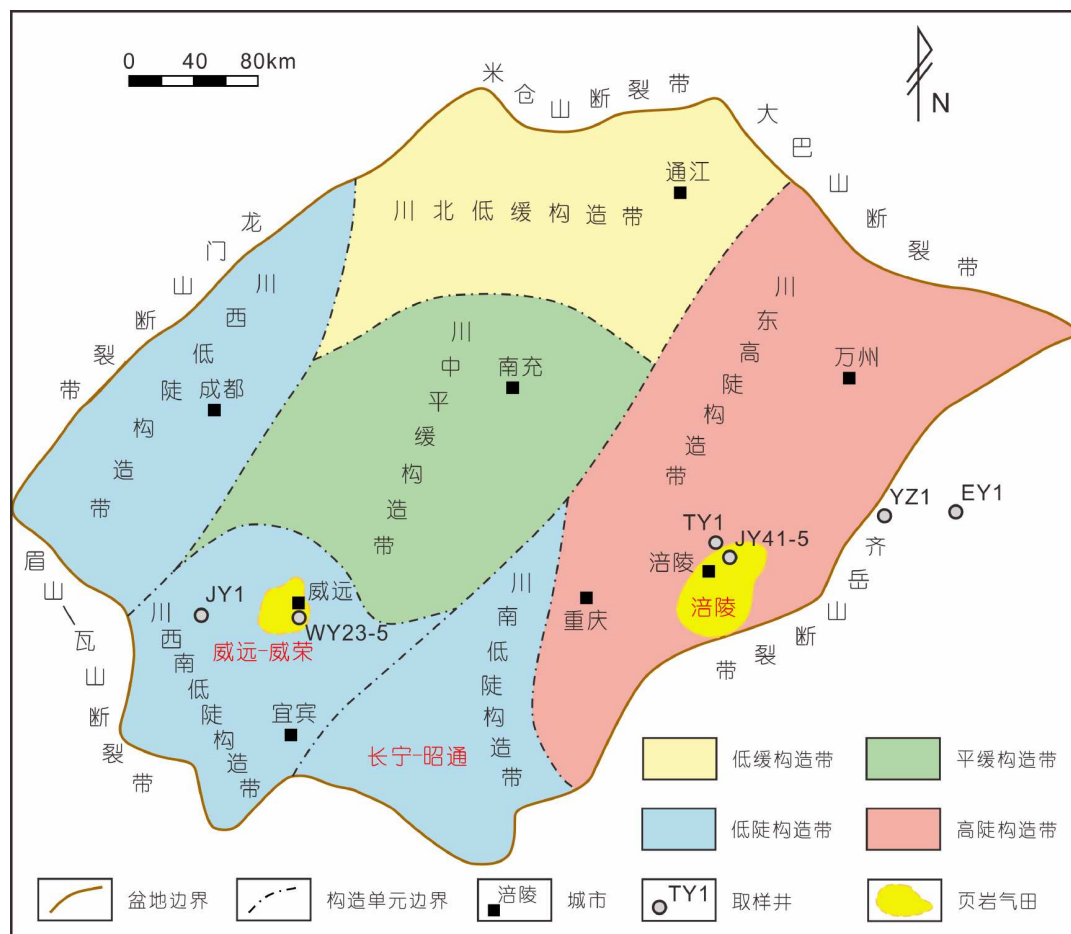


图1 四川盆地及周缘构造特征及构造单元划分(Jin等, 2018; Nie等, 2021; 惠沙沙等, 2024)

小约为1 cm×1 cm×4 mm的规则方块，方块观察面垂直页岩层理面。随后，对观察面依次进行机械抛光、氩离子抛光处理，以确保获得高质量的光洁表面。

激光拉曼实验使用的仪器为Renishaw inVia(图2a)，激发光源为氩离子激光器。具体实验参数如下：激发波长为532 nm，观测物镜放大倍数为50×，光斑大小为2 μm，光栅密度为1800 gr mm⁻¹，检测器为CCD探测器；光谱分辨率约2 cm⁻¹，激光输出功率小于1 mW，以避免过热导致有机质损伤，曝光时间为10 s，扫描范围为500–2500 cm⁻¹。测试前用硅片标准样品(520.7 cm⁻¹)进行拉曼位移校准。每个样品随机选取4–6个有机质颗粒进行拉曼光谱测试(图2b)。

3.2.2 FIB-SEM

TEM样品采用U型切割法(U-Cut)制备，使用Thermo-scientific Helios 5 CX仪器(图2c)，实验在重庆大学分析测试中心完成。关键实验流程如图2d–2g所示，具体步骤如下：(1)选取有机质孔隙富集区域，通过电子束与离子束

沉积铂(Pt)保护层(厚度约2–3 μm)。(2)在保护层两侧进行沟槽铣削，使目标区域呈2 μm左右厚的切片，对切片进行U型切割，使切片底部和一侧与基体分离。(3)插入机械手钨针，使其与切片悬空端轻轻接触，在接触点沉积Pt实现钨针与薄片的焊接固定。随后，使用离子束切断剩余连接部分，移动纳米机械手臂将切片转移至TEM铜网上，再次沉积Pt以完成薄片与铜网的固定。(4)使用Ga离子束对切片进行二次减薄，逐步降低离子束束流使切片厚度小于100 nm，最终完成TEM样品制备。

3.2.3 HRTEM

HRTEM实验采用附加冷冻样品杆的JEM-F200场发射透射电子显微镜(图2h)，实验在武汉理工大学材料研究与测试中心进行。前人研究中，干酪根粉末样品的制备过程会破坏有机质孔隙边缘的原始分子结构(Liu Y等, 2018; Wang等, 2019)，而本次研究通过FIB-SEM技术制备TEM样品，从而实现应用HRTEM原位观测有机质孔隙边缘分子结构特征。

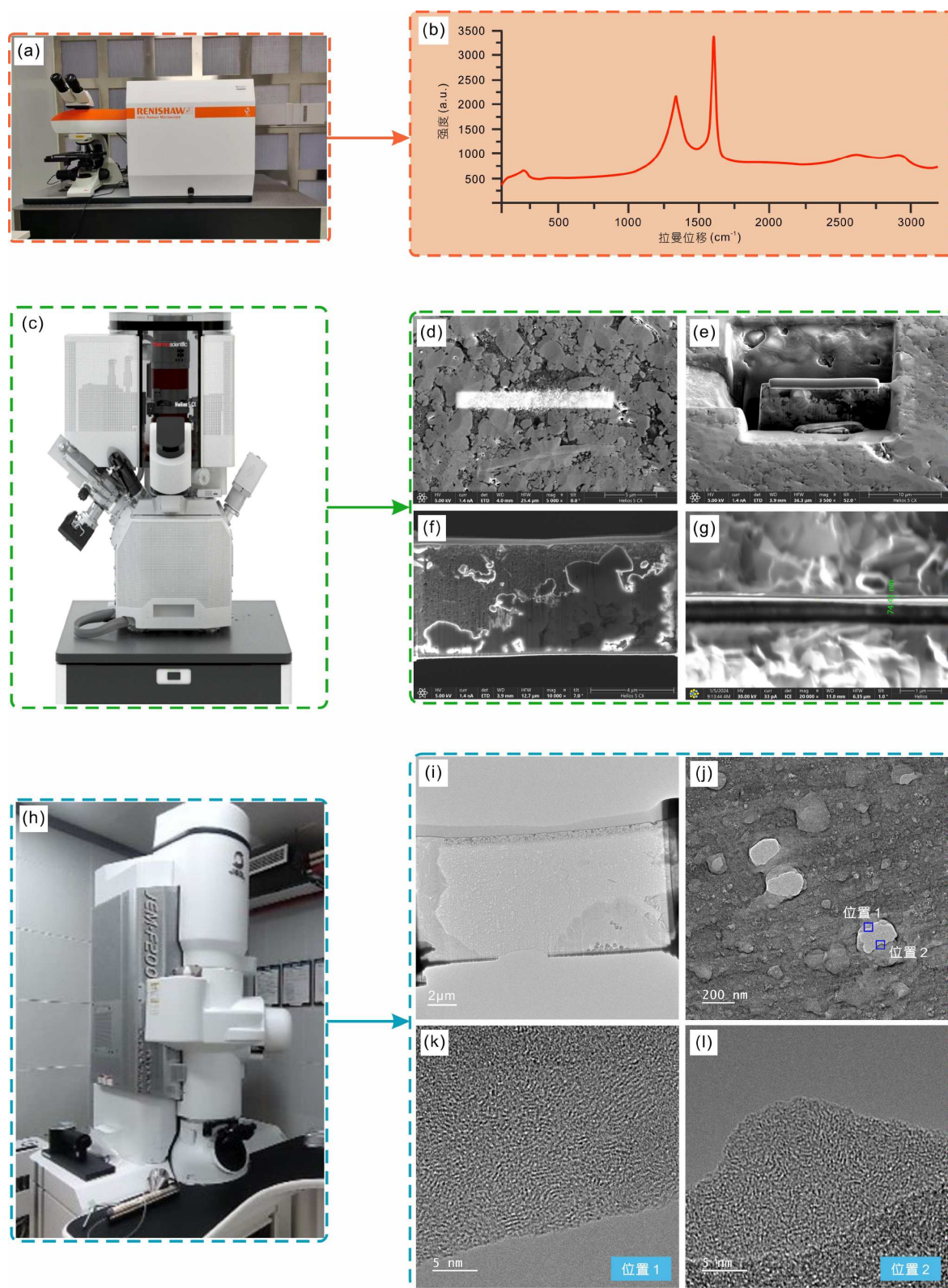


图2 关键仪器及实验过程图。(a) 显微激光拉曼光谱仪仪器；(b) 激光拉曼分析得到的拉曼光谱图；(c) 聚焦离子束-扫描电镜仪器；(d) 显微切割目标微区选定；(e) U型槽切割；(f) 使用离子束进行样品减薄；(g) 减薄后的样品，厚度为74.41 nm；(h) 高分辨透射电子显微镜仪器；(i) 在高分辨透射电镜低倍(2000×，分辨率2 μm)下观测到的页岩有机质超薄样品的整体形貌图；(j) 在高分辨透射电镜20000×放大倍率(分辨率200 nm)下观测到的有机质孔隙的微观形貌图；(k) 800000×放大倍率(分辨率5 nm)，(j)中位置1的有机质孔隙边缘有机质的分子结构图；(l) 800000×放大倍率(分辨率5 nm)，(j)中位置2的有机质孔隙边缘有机质的分子结构图

具体的实验步骤如下：将经FIB-SEM制备的页岩有机质超薄TEM样品装载至双倾样品杆上，送入电镜，打开电子束，在低放大倍数(1500×–2500×)下观察样品的整体形貌(图2i)。随后选取有机质孔隙比较发育的区域，在较高放大倍数(20000×–100000×)下分析样品的微观结构(图2j)。最后将电子显微镜放大倍数调整至300000×–800000×范围，探究有机质孔隙边缘有机质的分子结构特征(图2k和2l)。

4 结果和讨论

4.1 实验重点流程

本研究的实验流程可分为三个关键阶段：(1)采用激光拉曼光谱分析评估页岩样品的成熟度(图2b)；(2)通过FIB-SEM技术制备页岩有机质超薄TEM样品(图2d–2g)；(3)利用HRTEM开展有机质孔隙边缘有机质分子结构的原位观测(图2i–2l)。

由于不同成熟度页岩样品中有机质孔隙边缘有机质分子结构可能呈现一定规律性的变化，因此需要选取不同成熟度的样品开展实验。本次研究使用激光拉曼光谱仪进行页岩有机质热演化程度的评价。激光拉曼光谱的一阶震动峰参数能够反映碳物质的晶格结构与化学键合成、断裂的信息，与烃源岩沉积有机质的热演化程度具有较好的相关性，可以指示烃源岩沉积有机质的成熟度(Kelemen和Fang, 2001; Hinrichs等, 2014)。前人研究已经建立了四川盆地及邻近地区使用拉曼参数确定等效镜质体反射率(E_{VRo})的经验公式(Liu等, 2013; Wilkins等, 2014, 2015; Lin等, 2022)。因此可以根据不同样品的等效镜质体反射率进行成熟度梯度排序(图3)，为后续探究有机质孔隙边缘有机质分子结构随成熟度的演化规律提供基础。

采用FIB-SEM制备页岩有机质TEM样品时，需要关注以下注意事项和技术问题。在利用FIB-SEM选取FIB切割的目标微区时，应选取富含有机质孔隙的区域，且该区域周围需被岩石矿物包裹，以确保切割过程中岩石矿物对页岩有机质的支撑作用(图2d)；在离子束切割U型槽和减薄样品的过程中，需要注意离子束束流大小，避免离子束束流过大损坏样品或离子束束流过小难以切开样品。U型槽切割分为粗修和精修两个阶段(图2e)，均采用30 kV加速电压，粗修时合适的离子束束流为9.4–21 nA，精修时合适的离子束束流为2.5–9.4 nA。离子束减薄样品过程采用5 kV加速电压，分为三次减薄过程，合适的离子束束流分别为0.1–0.4 nA、50–100 pA和20–50 pA。最终，将页岩有机质减薄至厚度小于100 nm，同时保证了

页岩有机质的结构完整性和原始形貌，成功制备出无变形、无损伤的适合TEM观测的页岩有机质样品(图2f, 2g)。

HRTEM是表征有机质孔隙边缘有机质分子结构的核心手段，常规的透射电镜虽然可以解析样品的微观孔隙特征，如孔径分布、孔隙排列方式及其与矿物之间的关系，但是缺乏清晰分辨有机质分子级结构的分辨率(图4)。此外，为避免电子束辐照热效应导致有机质结构损伤，需使用配备液氮冷冻系统的HRTEM。该冷冻技术通过将样品维持在–170 °C以下，有效抑制化学键断裂与质量损失，最终实现以5 nm分辨率清晰观测到有机质孔隙边缘有机质的分子结构(图2i–2l)。这些分子尺度的直接观测数据，为后续深入研究页岩有机质孔隙的热演化动力学机制提供了关键实验依据。

4.2 实验过程中的注意事项

在实验过程中，矿物被剥落产生的压痕与有机质表面的镱离子残留构成两大核心干扰因素，显著影响HRTEM观测的准确性。

在利用FIB-SEM制备页岩TEM样品的过程中，由于页岩的非均质性及矿物组分的复杂性，离子束与样品的相互作用可能导致一些脆性矿物(如黄铁矿、石英)发生局部剥落或机械损伤，在HRTEM成像中呈现为表面凹陷或条纹状痕迹，其形貌特征与有机质孔隙存在一定相似性，尤其在低倍率或分辨率不足的情况下易导致误判(图5a和5b)。通常，矿物被剥落后产生的压痕通常呈现不规则的几何边界，且灰度值低于周围有机质区域，而有机质孔隙边缘有机质则表现出一定程度的连续和定向的分子排列。因此，在实际观测过程中，需要根据这些识别特征避开矿物剥落密集区域。

页岩有机质表面的镱离子残留问题则源于FIB-SEM系统广泛采用的镱液态金属离子源(LMIS)(Van Es等, 2004; Wirth, 2009; Chen等, 2025)。在对样品进行离子束减薄的过程中，高能镱离子(30 kV)可能在部分区域会嵌入样品浅表层或沉积于有机质表面，形成伪晶格结构(图5c–5e)。如图5d所示，镱离子残留形成的晶格对局部区域的有机质分子结构观测有一定影响。为了减少FIB-SEM制备样品过程中出现的这种伪晶格对实际观测造成影响，后续实验过程中可以采取其他离子源进行样品减薄，如He、Na等离子源。He离子束的能量相对较低，穿透深度小，可显著降低离子注入效应(Novakowski等, 2016; Liu等, 2020; Allen, 2021; Pham等, 2024)，而Na离子的化学活性较低，与有机质的相互作用较弱，能够有效减少表面沉积物的生成(Zhang等, 2021; Yuan等, 2022)。

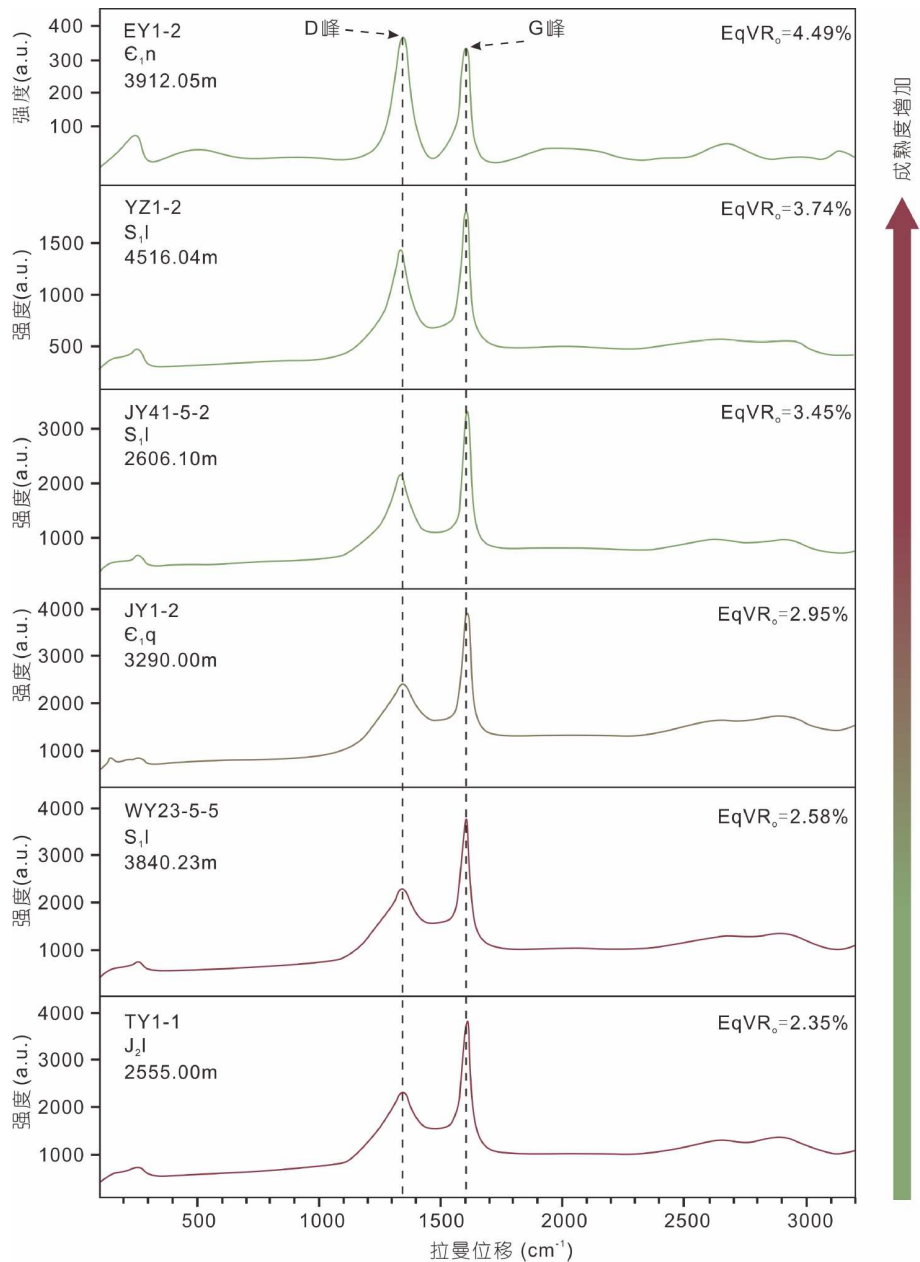


图3 不同成熟度页岩样品的拉曼光谱图

4.3 分子结构特征

通过本次研究，成功实现了页岩有机质孔隙边缘有机质的分子结构的原位观测，不同热演化阶段样品有机质孔隙边缘有机质的分子结构呈现出显著差异，与热演化程度具有明显的相关性。在过成熟阶段早期，有机质孔隙边缘的有机质分子结构表现出短程无序特征，具体表现为分子条纹较短、间距分布分散、取向随机，且拉曼光谱 I_D/I_G 比值与分子条纹取向指数(OI)均较低(图6a–6e，图7a–7f，表1)。随着热演化程度增加，分子条纹长

度明显增加，间距分布逐渐集中，取向呈现出一定的规律性，同时 I_D/I_G 比值与OI值均有所上升，表明结构有序度显著提高(图6f–6m，表1)。对于热演化程度很高的样品，分子条纹呈现高度一致的有序排列，且出现明显的石墨化现象(图7h–7m)。例如，样品EY1-2的分子条纹平均间距为0.3625 nm，与标准石墨层间距(0.3354 nm)高度接近(表1)。

本研究通过HRTEM清晰观测到表观已穿透型和表观未穿透型有机质孔隙，表观已穿透型有机质孔隙的孔径较大(通常超过20 nm)，在HRTEM中可清晰观测到贯穿

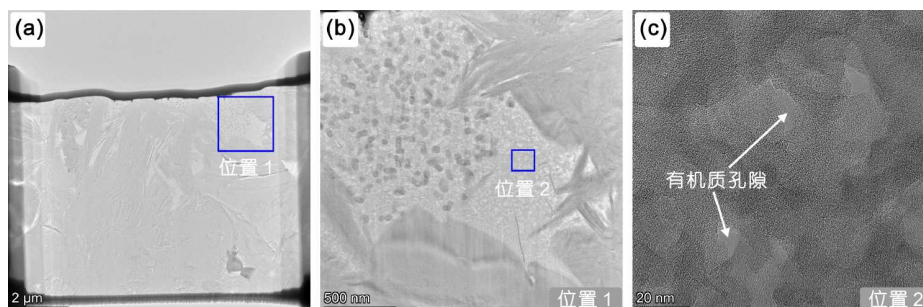


图4 常规透射电镜观测到的页岩有机孔边缘有机质的分子结构图。(a) TEM页岩有机质样品在常规透射电镜下的观测图像；(b) 图(a)中方框区域的放大图像；(c) 图(b)中方框区域的放大图像

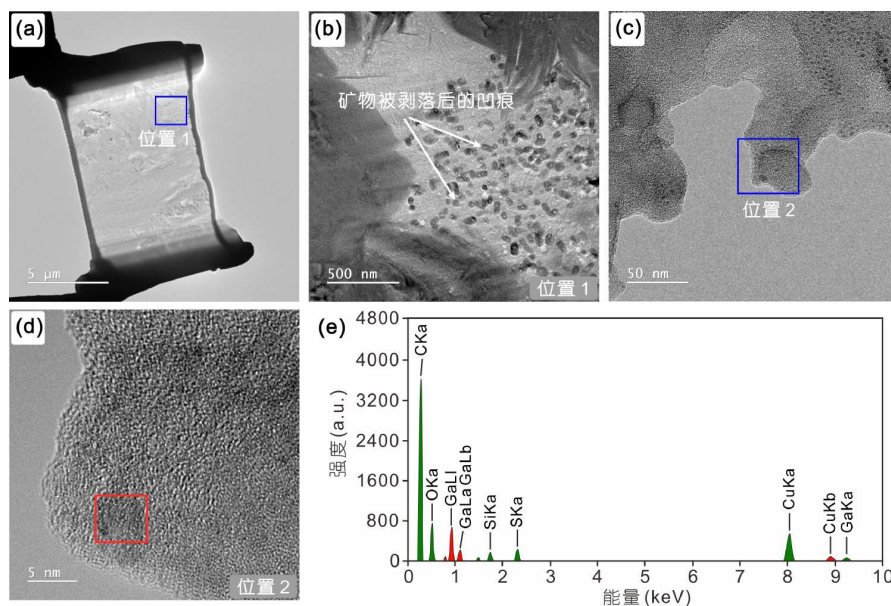


图5 测试分析过程中的常见干扰因素。(a) 样品JY1-2, C_{1q} , $E_{qVR_0}=2.95\%$ ；(b) 图(a)中方框区域的放大图像, 可见很多矿物被剥落后的压痕；(c、d) 镓离子残留形成的伪晶格结构；(e) 图(d)中方框区域的EDS谱图, 显示有机质表面的镓离子残留

有机质的连通空间, 而表观未穿透型有机质孔隙则呈现相反的结构特征。此外, 本研究在纳米尺度上识别并区分出两种表观未穿透型有机质孔隙, 一类是高成熟阶段至过成熟阶段早期的样品中的蜂窝状萌芽型有机质孔隙, 另一类是过成熟阶段中后期样品中的致密化有机质孔隙。

蜂窝状萌芽型有机质孔隙整体呈现出明显的蜂窝状结构特征(图7a, 7b, 7d), 有机质孔隙直径通常小于10 nm, 分子结构相对较为无序(图7c, 7e, 7f)。有机质内部发育大量纳米级小孔隙, 整体形貌类似于蜂窝结构中紧密排列的腔室, 呈现出一种独特的“蜂窝状”分子结构(图7a和7d)。这类孔隙边缘存在大量悬挂键和缺陷位点, 与分子动力学模拟中高温高压条件下生成的自由基簇结构高度相似(Collell等, 2014; Ma等, 2017)。与表观已穿透型有机质孔隙相比, 这类孔隙具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 因此这种特性使其成为页岩

气在高温演化阶段的重要吸附位点, 尤其是在气体解吸过程中可能发挥关键作用(Wang Y等, 2016; Xiong等, 2017; Tang等, 2019; Jiang等, 2021)。

致密化有机质孔隙的孔隙直径通常小于10 nm, 呈现出独特的层状堆叠结构(图7h–7m), 其有机质分子排列形成高度有序的层状结构, 层间通过范德华力紧密结合, 芳香环平面化并通过范德华力紧密结合, 导致孔隙连通性显著降低, 形成“分子级密封”结构(Buseck和Beyssac, 2014; Wang等, 2018)。根据前人对四川盆地海相页岩的研究表明, 随着热成熟度增加, 页岩在过成熟阶段的孔隙度整体呈下降趋势, 由5%–8%(R_0 为1.5%–2.5%)下降至2%–3%(R_0 为2.5%–3.1%), 尤其是恩页1井23个样品(R_0 平均为4.84%)的测试结果显示孔隙度为0.17%–3.00%, 平均孔隙度仅为1.14%(Wang等, 2013; Borjigin等, 2021)。更重要的是, 低压气体吸附数据揭示了孔隙结构随成熟

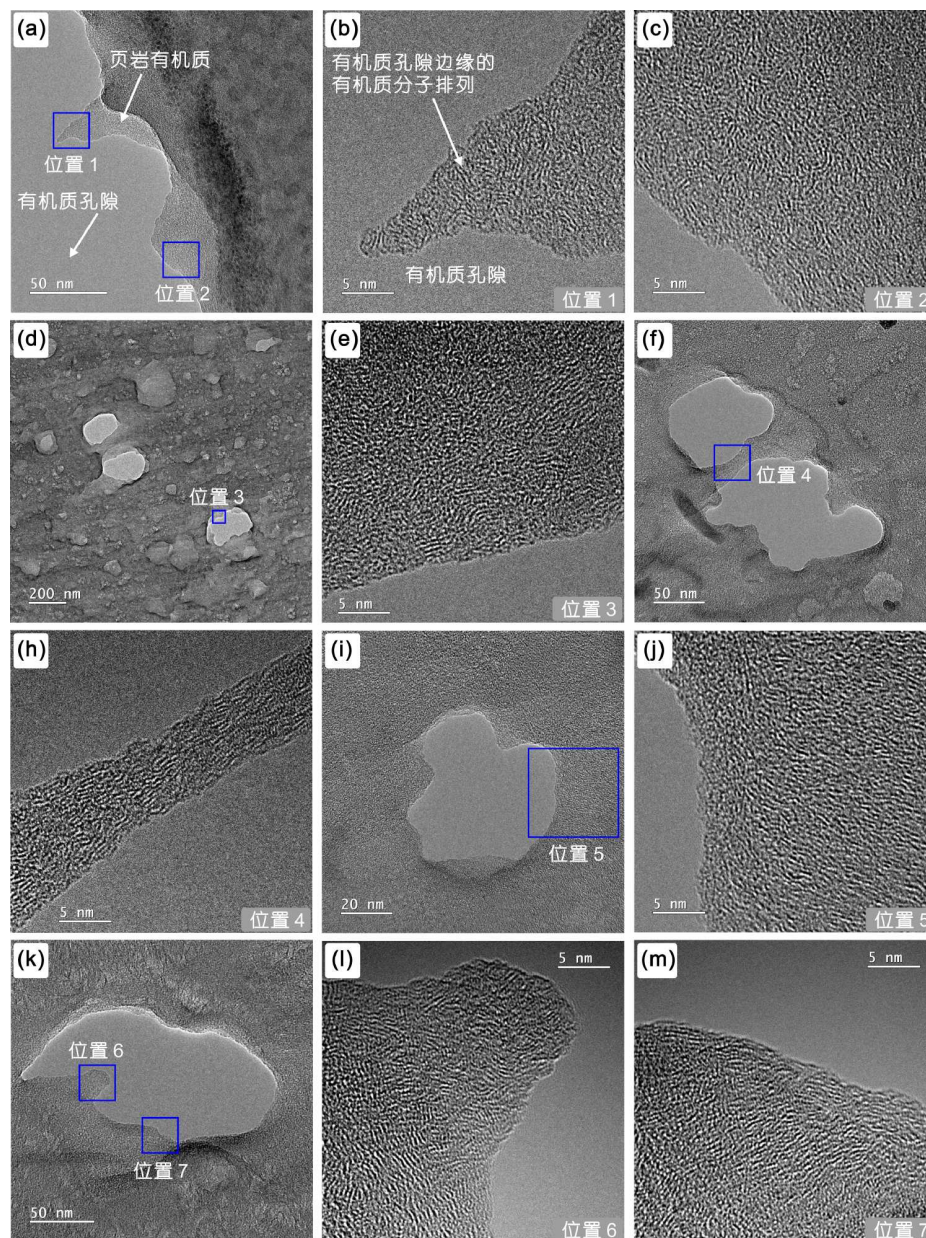


图6 已穿透型有机孔边缘有机质的分子结构特征。(a)–(c) 样品TY1-1, J₂l, EqVR_o=2.35%; (d, e) 样品WY23-5-5, S₁l, EqVR_o=2.58%; (f, h) 样品JY41-5-2, S₁l, EqVR_o=3.45%; (i, j) 样品YZ1-2, S₁l, EqVR_o=3.74%; (k, m) 样品EY1-2, C₁n, EqVR_o=4.49%

度演化的定量变化,在进入石墨化阶段后,孔径分布发生显著转变,微孔(<2 nm)和极小介孔(2–10 nm)的相对比例大幅增加,而连通性更好的中-大孔(>10 nm,尤其是>50 nm)数量急剧减少(Xu等, 2025),这一转变主要归因于石墨化作用导致有机质孔隙塌陷和闭合,使孔径分布向更小、更孤立的方向演化,进而使孔隙网络整体连通性减弱,难以形成有效联通(Xue等, 2022; Zhao Y M等, 2025)。致密化有机质孔隙的封闭性对页岩气运移具有双重效应,一方面,石墨层的致密堆垛大幅降低孔隙的连通性,形成气体滞留的“分子陷阱”,在过成熟阶

段页岩中,这种封闭孔隙的广泛存在可能导致资源量评估偏差;另一方面,石墨微晶间的晶界可能成为气体扩散的纳米级通道,因此对于过成熟阶段页岩气的开发可以适当重点关注晶界通道的优化。

4.4 研究意义和下一步方向

本研究将FIB-SEM/HRTEM技术应用于原位研究页岩有机质孔隙的分子结构特征。传统的TEM分析依赖于“干酪根分离”的制样流程,会不可逆地破坏有机质孔隙的原始形貌和空间结构,而本研究的技术方法从根本上避免

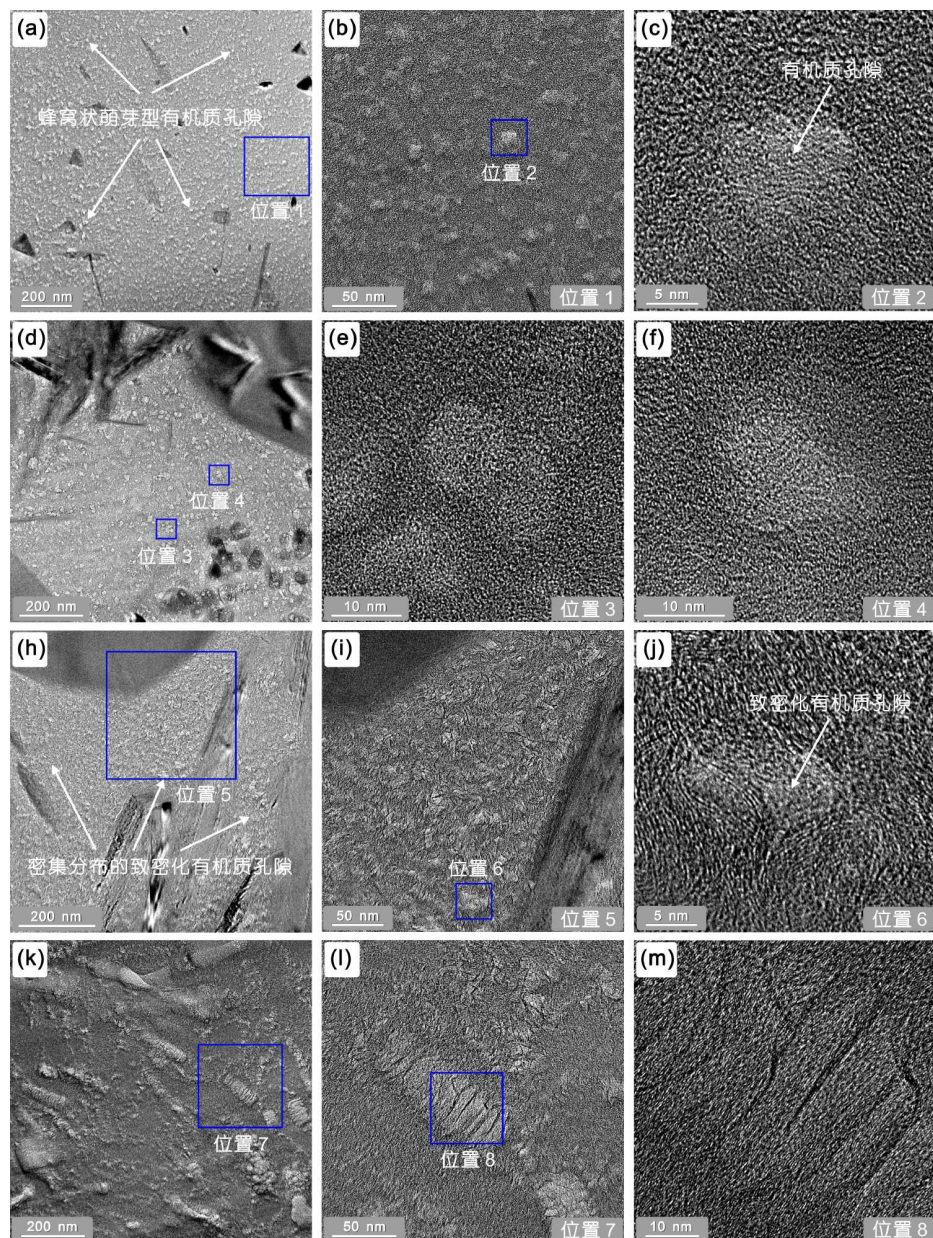


图7 未穿透型有机孔边缘有机质的分子结构特征。(a)–(c) 样品TY1-1, J₂l, EqVR₀=2.35%; (d)–(f) 样品JY1-2, C₁q, EqVR₀=2.95%; (h)–(j) 样品EY1-1, C₁n, EqVR₀=4.51%; (k)–(m) 样品EY1-2, C₁n, EqVR₀=4.49%

了这一缺陷。借助这一技术优势，我们成功原位识别出两种典型的表观非穿透型有机质孔隙，并且为页岩有机质纳米尺度研究提供了关键方法，研究中的发现也为未来研究方向提供了重要启示。

海相页岩有机质孔隙的形成与演化机制：四川盆地筇竹寺组、龙马溪组等海相页岩作为页岩气勘探开发的重要靶区，其有机质孔隙结构的动态演化直接影响页岩气的赋存和运移(Tuo等, 2016; Shi等, 2018; Lyu等, 2020; Teng等, 2022)。然而，当前对其有机质孔隙在分子尺度方面的形成、扩展及闭合机制的认识仍存在不足，

尤其是热成熟度作为关键控制因素，如何驱动分子结构变化以及与孔隙演化的耦合关系尚未明确(Tang等, 2015; Hu等, 2020; Zhao J H等, 2025)。因此，基于本研究应用的FIB-SEM/HRTEM原位表征技术，未来可进一步结合分子动力学模拟方法，建立高分辨率实验观测与分子模拟验证相结合的技术框架。一方面，利用HRTEM可以捕捉不同成熟度下页岩有机质分子结构的有序度、晶格条纹参数变化等微观特征；另一方面，通过构建有机质分子热演化的分子动力学模拟体系，建立分子动态反应与有机质孔隙演化特征的耦合关系。该方法的核心

表1 页岩有机质样品的分子结构特征参数^{a)}

井号	深度(m)	样品号	EqVR _o	I _D /I _G	分子条纹平均间距 (nm)	分子条纹长度分布比例(%)			分子条纹 定向指数
						<0.50 nm	0.50–1.00 nm	>1.00 nm	
EY1	3912.05	EY1-2	4.49	1.14	0.3625	29.74	41.81	28.45	0.78
YZ1	4516.04	YZ1-2	3.74	0.69	0.4097	36.49	38.86	24.64	0.61
JY41-5	2606.10	JY41-5-2	3.45	0.52	0.4233	35.11	42.22	22.67	0.47
JY1	3290.00	JY1-2	2.95	0.42	0.4288	43.60	43.60	12.80	0.39
WY23-5	3840.23	WY23-5-5	2.58	0.46	0.4394	47.29	36.95	15.76	0.41
TY1	2555.00	TY1-1	2.35	0.41	0.4743	48.61	39.81	11.57	0.35

a) I_D/I_G为激光拉曼光谱中页岩样品D峰与G峰的强度比值；分子条纹定向指数(OI)计算公式： $OI = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos 2\theta_i\right)^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sin 2\theta_i\right)^2}$ ，其中 θ_i 表示第*i*条分子条纹的方向角(0°≤ θ_i <180°)，*n*表示所测量的分子条纹的总数

在于建立高分辨实验观测和分子模拟验证相结合的研究手段，从而有助于在分子层面上更深入地揭示有机质孔隙形成、扩展与闭合的微观机制。

石墨化动力学与有机质孔隙封闭机制：有机质石墨化是过成熟页岩孔隙演化的核心过程，但是其动力学机制与孔隙封闭效应仍有待深入研究(Zhang K等, 2020; Song等, 2022; Xue等, 2022; Wang和Yang, 2025)。基于本研究建立的页岩TEM样品的FIB-SEM制备方法，可进一步探索原位加热HRTEM技术对有机质石墨化过程的动态监测，表征有机质分子结构演化特征及孔隙封闭过程中的动力学规律。进而结合阿伦尼乌斯方程拟合活化能(Ea)，建立温度-时间-结构转化模型，通过电子能量损失谱(EELS)分析碳的杂化状态(sp²/sp³比例)，可以揭示石墨化过程中化学键重组与孔隙结构演化的耦合关系。

5 结论

(1)通过优化FIB-SEM样品制备流程，成功实现页岩有机质样品的原位切割与减薄，结合HRTEM技术实现页岩有机质孔隙边缘有机质分子结构的原位观测，解决了传统干酪根分离方法导致的孔隙结构破坏问题，为从分子结构层面开展页岩有机质孔隙研究提供了高分辨率技术支持。

(2)不同热演化阶段页岩有机质孔隙边缘的有机质分子排列存在一定规律。高成熟-过成熟阶段早期以无序短程结构为主，随着成熟度增加，晶格条纹长度延长、有序度提高。过成熟阶段中后期出现石墨化层状堆叠结构。此外，首次识别并区分出两类表观未穿透型有机质孔隙，一类是具有高比表面积与吸附活性的蜂窝状萌芽型有机质孔隙，另一类是其分子级密封效应会影响气体运移的致密化有机质孔隙。

(3)本研究所应用的技术体系为揭示海相页岩有机质孔隙演化机制、石墨化动力学及孔隙封闭机制奠定了坚实

基础，下一步研究可结合分子动力学模拟与原位加热实验，进一步推动非常规油气勘探开发的分子级机理研究。

致谢 感谢责编委和评审专家提出的建设性评审意见，使得本文更加完善和深入，极大地提升了文稿质量。

参考文献

惠沙沙, 庞雄奇, 谌卓恒, 等. 2024. 四川盆地海相页岩孔隙类型对孔隙空间贡献定量表征. 石油学报, 45: 531–547

Allen F I. 2021. A review of defect engineering, ion implantation, and nanofabrication using the helium ion microscope. *Beilstein J Nanotechnol*, 12: 633–664

Borjigin T, Shen B J, Yu L J, et al. 2017. Mechanisms of shale gas generation and accumulation in the Ordovician Wufeng-Longmaxi Formation, Sichuan Basin, SW China. *Pet Explor Dev*, 44: 69–78

Borjigin T, Lu L F, Yu L J, et al. 2021. Formation, preservation and connectivity control of organic pores in shale. *Pet Explor Dev*, 48: 798–812

Burchfiel B C, Chen Z L, Liu Y P, et al. 1995. Tectonics of the Longmen Shan and adjacent regions, Central China. *Int Geol Rev*, 37: 661–735

Buseck P R, Beyssac O. 2014. From organic matter to graphite: Graphitization. *Elements*, 10: 421–426

Chen X, Chen Y, Lin X, et al. 2025. Characteristics of β-gallium oxide sputtering etching by focused gallium ion beam in the micro-nano scale fabrication. *Sens Actuat A-Phys*, 381: 116071

Collell J, Ungerer P, Galliero G, et al. 2014. Molecular simulation of bulk organic matter in type II shales in the middle of the oil formation window. *Energy Fuels*, 28: 7457–7466

Curtis J B. 2002. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bull*, 86: 1921–1938

Dong D Z, Shi Z S, Guan Q Z, et al. 2018. Progress, challenges and prospects of shale gas exploration in the Wufeng-Longmaxi reservoirs in the Sichuan Basin. *Nat Gas Ind B*, 5: 415–424

Feng Z Q, Dong D Z, Tian J Q, et al. 2018. Geochemical characteristics of Longmaxi Formation shale gas in the Weiyuan area, Sichuan Basin, China. *J Pet Sci Eng*, 167: 538–548

Feng Z Q, Hao F, Zhou S W, et al. 2020. Pore systems of the different lithofacies of the Longmaxi Formation at depths exceeding 3500 m in the Zigong Area, Sichuan Basin. *Energy Fuels*, 34: 5733–5752

Giannuzzi L A, Stevie F A. 1999. A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron*, 30: 197–204

Guo T L. 2016. Key geological issues and main controls on accumulation and enrichment of Chinese shale gas. *Pet Explor Dev*, 43: 349–359

- Guo X S, Hu D F, Li Y P, et al. 2017. Geological factors controlling shale gas enrichment and high production in Fuling shale gas field. *Pet Explor Dev*, 44: 513–523
- Guo X S, Wang R Y, Shen B J, et al. 2025. Geological characteristics, resource potential, and development direction of shale gas in China. *Pet Explor Dev*, 52: 17–32
- He Z L, Hu Z Q, Nie H K, et al. 2017. Characterization of shale gas enrichment in the Wufeng Formation-Longmaxi Formation in the Sichuan Basin of China and evaluation of its geological construction-transformation evolution sequence. *J Nat Gas Geosci*, 2: 1–10
- Hinrichs R, Brown M T, Vasconcellos M A Z, et al. 2014. Simple procedure for an estimation of the coal rank using micro-Raman spectroscopy. *Int J Coal Geol*, 136: 52–58
- Hu C E, Tan J Q, Lyu Q, et al. 2024. Evolution of organic pores in Permian low maturity shales from the Dalong Formation in the Sichuan Basin: Insights from a thermal simulation experiment. *Gas Sci Eng*, 121: 205166
- Hu G, Pang Q, Jiao K, et al. 2020. Development of organic pores in the Longmaxi Formation overmature shales: Combined effects of thermal maturity and organic matter composition. *Mar Pet Geol*, 116: 104314
- Jarvie D M, Hill R J, Ruble T E, et al. 2007. Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bull*, 91: 475–499
- Ji W, Hao F, Schulz H M, et al. 2019. The architecture of organic matter and its pores in highly mature gas shales of the lower Silurian Longmaxi Formation in the upper Yangtze platform, south China. *AAPG Bull*, 103: 2909–2942
- Jiang M M, Liu Q Y. 2025. Geochemical characteristics of ultra-deep natural gases. *Org Geochem*, 203: 104964
- Jiang T, Jin Z J, Hu Z, et al. 2021. Three-dimensional morphology and connectivity of organic pores in shale from the Wufeng and Longmaxi formations at the southeast Sichuan Basin in China. *Geofluids*, 2021: 1–14
- Jin Z J, Nie H, Liu Q Y, et al. 2018. Source and seal coupling mechanism for shale gas enrichment in upper Ordovician Wufeng Formation-Lower Silurian Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its periphery. *Mar Pet Geol*, 97: 78–93
- Kelemen S R, Fang H L. 2001. Maturity trends in Raman spectra from kerogen and coal. *Energy Fuels*, 15: 653–658
- Kwiecińska B, Pusz S, Valentine B J. 2019. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *Int J Coal Geol*, 211: 103203
- Li J, Zhou S X, Gaus G, et al. 2018. Characterization of methane adsorption on shale and isolated kerogen from the Sichuan Basin under pressure up to 60 MPa: Experimental results and geological implications. *Int J Coal Geol*, 189: 83–93
- Li P, Chen S, Dai H, et al. 2021. Recent advances in focused ion beam nanofabrication for nanostructures and devices: Fundamentals and applications. *Nanoscale*, 13: 1529–1565
- Liang F, Zhang Q, Cui H Y, et al. 2019. Controlling factors of organic nanopore development: A case study on marine shale in the middle and upper Yangtze Region, South China. *Acta Geol Sin (Eng)*, 93: 1047–1059
- Lin J F, Hu H Y, Zhang L H, et al. 2022. The maturity of Silurian Longmaxi shale in Jiaoshiba, Sichuan Basin: As revealed by laser Raman spectroscopy. *J Pet Explor Prod Technol*, 12: 2609–2624
- Liu D H, Xiao X M, Tian H, et al. 2013. Sample maturation calculated using Raman spectroscopic parameters for solid organics: Methodology and geological applications. *Chin Sci Bull*, 58: 1285–1298
- Liu J Q, Niu R M, Gu J, et al. 2020. Effect of ion irradiation introduced by focused ion-beam milling on the mechanical behaviour of sub-micron-sized samples. *Sci Rep*, 10: 10324
- Liu Q Y, Jin Z J, Wu X Q, et al. 2014. Origin and filling model of natural gas in Jiannan Gas Field, Sichuan Basin, China. *Energy Explor Exploit*, 32: 569–590
- Liu Q Y, Jin Z J, Wang X F, et al. 2018. Distinguishing kerogen and oil cracked shale gas using H, C-isotopic fractionation of alkane gases. *Mar Pet Geol*, 91: 350–362
- Liu Q Y, Wu X Q, Wang X F, et al. 2019. Carbon and hydrogen isotopes of methane, ethane, and propane: A review of genetic identification of natural gas. *Earth-Sci Rev*, 190: 247–272
- Liu Q Y, Li P, Jin Z J, et al. 2021. Preservation of organic matter in shale linked to bacterial sulfate reduction (BSR) and volcanic activity under marine and lacustrine depositional environments. *Mar Pet Geol*, 127: 104950
- Liu Q Y, Li P, Jin Z J, et al. 2022. Organic-rich formation and hydrocarbon enrichment of lacustrine shale strata: A case study of Chang 7 Member. *Sci China Earth Sci*, 65: 118–138
- Liu Q Y, Li P, Jiang L, et al. 2024. Distinctive volcanic ash-rich lacustrine shale deposition related to chemical weathering intensity during the Late Triassic: Evidence from lithium contents and isotopes. *Sci Adv*, 10: eadi6594
- Liu Y, Zhu Y M, Chen S B, et al. 2018. Evaluation of spatial alignment of kerogen in shale using high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared. *Energy Fuels*, 32: 10616–10627
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. 2009. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *J Sediment Res*, 79: 848–861
- Lyu C F, Zhang Y, Li C, et al. 2020. Pore characterization of Upper Ordovician Wufeng Formation and Lower Silurian Longmaxi Formation shale gas reservoirs, Sichuan Basin, China. *J Nat Gas Geosci*, 5: 327–340
- Ma Z L, Zheng L J, Xu X H, et al. 2017. Thermal simulation experiment of organic matter-rich shale and implication for organic pore formation and evolution. *Pet Res*, 2: 347–354
- Nie H K, Li D H, Liu G X, et al. 2020. An overview of the geology and production of the Fuling shale gas field, Sichuan Basin, China. *Energy Geosci*, 1: 147–164
- Nie H K, Chen Q, Zhang G R, et al. 2021. An overview of the characteristic of typical Wufeng-Longmaxi shale gas fields in the Sichuan Basin, China. *Nat Gas Ind B*, 8: 217–230
- Nie H K, Liu Q Y, Li P, et al. 2025. Quartz types, formation mechanism, and its effect on shale oil and gas enrichment: A review. *Earth-Sci Rev*, 261: 105011
- Novakowski T J, Tripathi J K, Hassanein A. 2016. Effect of high-flux, low-energy He⁺ ion irradiation on Ta as a plasma-facing material. *Sci Rep*, 6: 39746
- Pham S T, Tieu A K, Sun C, et al. 2024. Direct visualization of chemical transport in solid-state chemical reactions by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Nano Lett*, 24: 3702–3709
- Qiu Z, Zou C N. 2020. Controlling factors on the formation and distribution of “sweet-spot areas” of marine gas shales in South China and a preliminary discussion on unconventional petroleum sedimentology. *J Asian Earth Sci*, 194: 103989
- Reimer L. 1997. Transmission Electron Microscopy: Image Formation and Microanalysis. 4th ed. Berlin: Springer
- Richter J, Chrapoński J. 2018. Application of FIB in the preparation of TEM specimens of experimental supercoarse WC-Co(Ni) composites. *Int J Refractory Met Hard Mater*, 75: 163–169
- Romano-Rodríguez A, Hernández-Ramírez F. 2007. Dual-beam focused ion beam (FIB): A prototyping tool for micro and nanofabrication. *Microelectron Eng*, 84: 789–792
- Rout L, Kumar A, Dhaka R S, et al. 2016. Bimetallic Ag-Cu alloy nanoparticles as a highly active catalyst for the enamination of 1,3-

- dicarbonyl compounds. *RSC Adv*, 6: 49923–49940
- Shi M, Yu B S, Zhang J C, et al. 2018. Microstructural characterization of pores in marine shales of the Lower Silurian Longmaxi Formation, southeastern Sichuan Basin, China. *Mar Pet Geol*, 94: 166–178
- Song D J, Wu C J, Tuo J C. 2022. Relationships between organic structure carbonization and organic pore destruction at the overmatured stage: Implications for the fate of organic pores in marine shales. *Energy Fuels*, 36: 6906–6921
- Stokes D J, Wilhelm O, Reyntjens S, et al. 2009. New methods for the study and fabrication of nano-structured materials using FIB SEM. *J Nanosci Nanotech*, 9: 1268–1271
- Su C, Liu Y, Yang Y H, et al. 2024. Evolution of aromatic structure and nanopores in shale kerogen by using in-situ HRTEM and in-situ FT-IR experiment. *Fuel*, 359: 130479
- Tang X L, Jiang Z X, Li Z, et al. 2015. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *J Nat Gas Sci Eng*, 23: 464–473
- Tang X L, Jiang Z X, Jiang S, et al. 2019. Characteristics, capability, and origin of shale gas desorption of the Longmaxi Formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *Sci Rep*, 9: 1035
- Teng J, Liu B, Mastalerz M, et al. 2022. Origin of organic matter and organic pores in the overmature Ordovician-Silurian Wufeng-Longmaxi Shale of the Sichuan Basin, China. *Int J Coal Geol*, 253: 103970
- Thomas J M, Midgley P A. 2004. High-resolution transmission electron microscopy: The ultimate nanoanalytical technique. *Chem Commun*, 2004: 1253–1267
- Tuo J C, Wu C J, Zhang M F. 2016. Organic matter properties and shale gas potential of Paleozoic shales in Sichuan Basin, China. *J Nat Gas Sci Eng*, 28: 434–446
- Van Es J, Gierak J, Forbes R G, et al. 2004. An improved gallium liquid metal ion source geometry for nanotechnology. *Microelectron Eng*, 73–74: 132–138
- Wang F Y, Guan J, Feng W P, et al. 2013. Evolution of overmature marine shale porosity and implication to the free gas volume. *Pet Explor Dev*, 40: 819–824
- Wang P F, Jiang Z X, Chen L, et al. 2016. Pore structure characterization for the Longmaxi and Niutitang shales in the Upper Yangtze Platform, South China: Evidence from focused ion beam-He ion microscopy, nano-computerized tomography and gas adsorption analysis. *Mar Pet Geol*, 77: 1323–1337
- Wang S F, Dong D Z, Wang Y M, et al. 2016. Sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale: A case study of the Lower Silurian Longmaxi Formation, Southern Sichuan Basin, China. *J Nat Gas Sci Eng*, 28: 691–699
- Wang X Q, Zhu Y M, Liu Y, et al. 2019. Molecular structure of kerogen in the Longmaxi Shale: Insights from solid state NMR, FT-IR, XRD and HRTEM. *Acta Geol Sin (Eng)*, 93: 1015–1024
- Wang Y M, Li X J, Chen B, et al. 2018. Lower limit of thermal maturity for the carbonization of organic matter in marine shale and its exploration risk. *Pet Explor Dev*, 45: 402–411
- Wang Y Z, Yang J J. 2025. Origin of chemical structure and pore heterogeneity of over-matured organic matter in the Paleozoic marine shales, China. *Int J Coal Geol*, 303: 104742
- Wang Y, Zhu Y M, Liu S M, et al. 2016. Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales. *Fuel*, 181: 227–237
- Wang Y, Liu L, Cheng H. 2021. Gas adsorption characterization of pore structure of organic-rich shale: Insights into contribution of organic matter to shale pore network. *Nat Resour Res*, 30: 2377–2395
- Wilkins R W T, Boudou R, Sherwood N, et al. 2014. Thermal maturity evaluation from inertinites by Raman spectroscopy: The ‘RaMM’ technique. *Int J Coal Geol*, 128–129: 143–152
- Wilkins R W T, Wang M, Gan H, et al. 2015. A RaMM study of thermal maturity of dispersed organic matter in marine source rocks. *Int J Coal Geol*, 150–151: 252–264
- Williams D B, Carter C B. 2009. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. New York: Springer
- Wirth R. 2009. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem Geol*, 261: 217–229
- Woods J, Bhattarai N, Chapagain P, et al. 2019. In situ transmission electron microscopy observations of rechargeable lithium ion batteries. *Nano Energy*, 56: 619–640
- Wu J, Yuan Y, Niu S, et al. 2020. Multiscale characterization of pore structure and connectivity of Wufeng-Longmaxi shale in Sichuan Basin, China. *Mar Pet Geol*, 120: 104514
- Xie Y G, Zhou C J, Shi H Q, et al. 2024. Characterization of shale pore structure using CT scanning technology: A case study in Ordovician Wulalike Formation of Ordos Basin. In: International Field Exploration and Development Conference. Singapore: Springer
- Xiong J, Liu X J, Liang L X, et al. 2017. Adsorption of methane in organic-rich shale nanopores: An experimental and molecular simulation study. *Fuel*, 200: 299–315
- Xu L, Yin Y Z, Zhong K S, et al. 2025. Organic matter evolution and pore structure response of overmature marine shales: Evidence from pyrolysis experiments. *Nat Gas Geosci*, 36: 42–56
- Xue Z X, Jiang Z X, Wang X, et al. 2022. Genetic mechanism of low resistivity in high-mature marine shale: Insights from the study on pore structure and organic matter graphitization. *Mar Pet Geol*, 144: 105825
- Yang R, Hao F, He S, et al. 2017. Experimental investigations on the geometry and connectivity of pore space in organic-rich Wufeng and Longmaxi shales. *Mar Pet Geol*, 84: 225–242
- Yuan X, Guo Y, Gan L, et al. 2022. A universal strategy toward air-stable and high-rate O₃ layered oxide cathodes for na-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 32: 2111466
- Zhang H, Gao Y, Liu X, et al. 2021. Organic cathode materials for sodium-ion batteries: From fundamental research to potential commercial application. *Adv Funct Mater*, 32: 2107718
- Zhang K, Peng J, Wang X, et al. 2020. Effect of organic maturity on shale gas genesis and pores development: A case study on marine shale in the upper Yangtze region, South China. *Open Geosci*, 12: 1617–1629
- Zhang W, Hu W, Borjigin T, et al. 2020. Pore characteristics of different organic matter in black shale: A case study of the Wufeng-Longmaxi Formation in the southeast Sichuan Basin, China. *Mar Pet Geol*, 111: 33–43
- Zhao J H, Liu K Y, Zhao S H, et al. 2025. Response of organic matter pore development to functional groups in overmature marine shale: Insights from AFM-IR spectroscopy. *Pet Explor Dev*, 52: 445–458
- Zhao Y M, Gao P, Zhou Q, et al. 2025. Controls on graphitization and nanopore characteristics of organic matter in marine overmature shale. *Nat Resour Res*, 34: 1527–1556
- Zheng X W, Zhang B Q, Sanei H, et al. 2019. Pore structure characteristics and its effect on shale gas adsorption and desorption behavior. *Mar Pet Geol*, 100: 165–178
- Zou C N, Yang Z, Dai J X, et al. 2015. The characteristics and significance of conventional and unconventional Sinian-Silurian gas systems in the Sichuan Basin, central China. *Mar Pet Geol*, 64: 386–402
- Zou C N, Qiu Z, Zhang J Q, et al. 2022. Unconventional petroleum sedimentology: A key to understanding unconventional hydrocarbon accumulation. *Engineering*, 18: 62–78

(责任编辑: 刘全有)