中国科学：地球科学 SCIENTIA SINICA Terrae 2026 年 第 56 卷 第 6 期：2268–2290
论 文
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

海相干酪根石墨化及其对纳米孔隙与吸附性能的影响

孟广明[1,2]，肖贤明[1,3*]，盖海峰[2]，赵延铭[1]，邢一杰[1]，张昆[4]，刘宇[5]，周秦[2]，李腾飞[2]，刘伟[1]，程鹏[2]，高平[1]

1. 中国地质大学(北京)能源学院，北京 100083
2. 中国科学院广州地球化学研究所深地过程与战略矿产资源全国重点实验室，广州 510640
3. 中国地质大学(北京)深时数字地球前沿科学中心，北京 100083
4. 西南石油大学地球科学与技术学院，成都 610500
5. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院，北京 100083
* 通讯作者，E-mail：xmxiao@cugb.edu.cn

2025-11-13收稿，2026-02-23修回，2026-03-12接受，2026-05-19网络版发表
国家自然科学基金项目(42030804、42330811、42373051)、中央高校科技领军人才团队项目(2652023001)和中央高校青年教师科研创新能力支持项目(SRICSPYF-ZY2025061)资助

摘要 海相干酪根的石墨化过程及其对孔隙特征与吸附性能的影响尚不明确，严重制约了过成熟页岩储层的页岩气勘探以及CO_2与H_2地下储集选址的评估。本研究以中国南方不同成熟度的下寒武统海相页岩提取的干酪根(2.51%–6.20% EqRo)为研究对象，联合采用激光拉曼光谱、X射线衍射、X射线光电子能谱与高分辨透射电镜技术，结合低压气体(N_2和CO_2)吸附和高压CH_4吸附实验，系统地研究了干酪根结构、孔隙特性和甲烷吸附性能随成熟度的变化。结果表明，三者的演化呈现明确的阶段性特征与协同演化关系。干酪根的结构演化，大致以3.5%与4.5%EqRo为成熟度节点，经历了从无序碳为主，经短程有序石墨微晶的过渡，再向三维有序结晶石墨发展，分别对应碳化、前石墨化及半石墨-石墨化三个阶段。干酪根微孔结构的演化，从碳化到前石墨化阶段直至石墨化阶段，微孔数量由增转降并持续大幅度减少，而孔隙(包括微孔与非微孔)的均质性显著增强。与此相应，干酪根的上述石墨化过程导致其甲烷吸附能力大幅度降低，并明显减弱了孔隙表面对甲烷的亲和力。在机制上，干酪根结构的演变主导了孔隙(尤其是微孔)结构的变化，从而控制了甲烷的吸附性能。在综合上述结果的基础上，构建了干酪根结构、孔隙与吸附性能三者协同演化的概念模型，明确了页岩储层石墨化对页岩气勘探的影响，探讨了其对CO_2和H_2地下储集的潜在风险。

关键词 海相干酪根，石墨化结构，纳米孔隙，吸附性能，气体储集

1 引言

沉积岩中的干酪根是地球上最大的有机碳库(Vandenbroucke和Largeau，2007)，长期以来被视为烃类主要的“源”(Tissot和Welte，1984)。过去二十年来，页岩气的商业化开发突破了经典石油地质学的“圈闭理论”(邹才能等，2020)。页岩储层中广泛发育有机质纳米孔隙，是页岩气的主要储集空间，特别是其对CH_4的强吸附作用，被认为是页岩气滞留与保存的重要机制(Ross和Bustin，2009；Milliken等，2013；Feng等，2023a)。因此有机质孔隙的形成与演化也一直是研究热点。大量研究表明，页岩有机质孔隙的发育特征表现为主要与其干酪根类型与成熟度相关，而在深层次的机理上受控于其微观结构(Curtis等，2012；Zhang等，2012；曹涛涛等，2015；Hou等，2019；Zhang C等，2021；Feng等，2023b；Zhao等，2025)。在热演化过程中干酪根大分子结构的空间扭曲、脱落、交联均可导致孔隙的形成，而干酪根大分子结构的收缩与致密化，则可能导致孔隙减

中文引用格式：孟广明, 肖贤明, 盖海峰, 赵延铭, 邢一杰, 张昆, 刘宇, 周秦, 李腾飞, 刘伟, 程鹏, 高平. 2026. 海相干酪根石墨化及其对纳米孔隙与吸附性能的影响. 中国科学: 地球科学, 56(6): 2268–2290, doi: 10.1360/N072025-0715
英文引用格式：Meng G, Xiao X, Gai H, Zhao Y, Xing Y, Zhang K, Liu Y, Zhou Q, Li T, Liu W, Cheng P, Gao P. 2026. Graphitization of marine kerogen and its effects on nanopores and adsorption performance. Science China Earth Sciences, 69(6): 2226–2247, https://doi.org/10.1007/s11430-025-1902-7

© 2026《中国科学》杂志社

小乃至消失(Bernard等，2012；Milliken等，2013；Romero-Sarmiento等，2014；Zhang C等，2021；刘景，2024；Su等，2024)，另一方面，页岩储层也是CO_2和H_2地下储集的有利场所，并认为同样与其有机孔隙的发育特征密切关联(Gonciaruk等，2021；Raza等，2023；Wang C等，2024；Zhang M等，2024；Liang等，2025)。因此，深入了解页岩干酪根的结构演化及其对孔隙与吸附性能的影响是页岩气勘探开发以及CO_2和H_2地下储集的重要理论基础。

随着过成熟海相页岩气的大规模勘探开发，近年来加强了对海相干酪根结构的相关研究，认识到碳化/石墨化作用对干酪根孔隙演化具有明确的控制作用(Hou等，2019，2024；Liu等，2021；张琴等，2022；Hou等，2023；Liang等，2024a，2024b；Liu Y等，2024；Wang Y等，2025)，并初步揭示有机质结构的演变对气体(CO_2/CH_4)吸附的制约机制(Liang等，2025)。然而，这些研究所用地质样品的成熟度局限在2.0%–4.0% Ro之间，实际上没有涵盖主要的石墨化阶段，而对更高成熟度干酪根结构的认识，现有研究采用热模拟实验所获得的样品作为替代(Liang等，2024a，2024b；Liu Z等，2024)，但热模拟实验难以反映真实的地质条件，如压力、流体、地质催化剂等因素的影响，热模拟样品与天然干酪根在结构上存在明显的差异，尤其是在很高成熟度阶段(DonadelLi等，2023；Song等，2023)。另一方面，对有机质石墨化表征，经典方法是基于X射线衍射(XRD)分析得到d_{002}值，采用Franklin(1951)提出的公式进行确定，但对于海相干酪根，目前多利用激光拉曼(Raman)光谱特征(例如二级峰)来定性判断石墨化作用(王玉满等，2018；赵文智等，2016)。虽然也有研究利用X射线光电子能谱(XPS)的C1s峰分峰拟合数据表征有机质的石墨化程度(薛子鑫等，2022)，但该方法实为半定量分析。由于上述原因，目前对海相干酪根结构的演化仍然缺乏系统认识，往往将有机质碳化和石墨化阶段不予区分，缺乏统一的划分方案(王玉满等，2018；Hou等，2019；Liu Y等，2024；Liang等，2025；Wang Y等，2025)，导致概念上的混淆。

近几十年来，针对煤变质过程中微观结构演化及石墨化机理已开展了大量研究，并建立起完善的煤石墨化理论与方法体系(Bonijoly等，1982；Bonnamy和Oberlin，1982；Oberlin，1984；Bustin等，1995；Li等，2018；刘钦甫等，2018；曹代勇等，2021；Li J等，2021，2022，2023，2024；王绍清等，2022)。研究发现，煤中不同显微组分在石墨化难易程度及演化路径上存在显著差异，镜质组较惰质组更易石墨化。在无烟煤中，壳质组的石墨化演化速率远快于镜质组(Wang等，2019；Li等，2021；王绍清等，2022；Liu Z等，2024)，然而，就石墨化程度而言，Wang Y H等(2025)近期基于高温高压模拟实验的研究表明，壳质组难以像镜质组那样实现完全石墨化。显然，有机质类型对石墨化作用具有重要影响。相较于煤，海相干酪根，尤其是前泥盆系缺乏镜质组的海相干酪根，其主要显微组分是类脂组，在化学组成上更为富H而贫O(Vandenbroucke和Largeau，2007)，因此，海相干酪根与煤的石墨化过程也会具有显著差异，即有的煤石墨化阶段划分方案及机理解释不宜直接套用于海相干酪根。此外，尽管针对俯冲带超高压条件下的海相有机质石墨化已有广泛研究(Nakamura等，2017，2020)，但其地质背景与有机质在正常地层压力下演化的沉积盆地存在本质区别。因此，针对沉积盆地内海相干酪根的结构演化开展针对性研究至关重要。

干酪根的石墨化被认为会造成有机质孔隙结构的破坏，从而严重影响页岩的储集能力并导致含气量的大幅降低(赵文智等，2016；王玉满等，2018；Hou等，2019；Xue等，2022；张琴等，2022；Xie等，2025)。然而，关于石墨化对页岩有机质孔隙演化的影响仍存争议，其焦点在于石墨化主要是导致微孔消亡，还是促使其转化为介孔与大孔(薛子鑫等，2022；张琴等，2022；Hou等，2024)。因此，需要在明确干酪根结构演化的基础上，进一步厘清海相干酪根结构演化与孔隙演化的关系，以明确石墨化作用对页岩储集性能的影响机制。

针对上述问题，本研究对取自中国南方扬子板块一套相同有机质类型、跨越不同成熟度阶段的下寒武统海相页岩样品，提取了高纯度的干酪根，系统地研究了干酪根结构演化及其对孔隙结构与气体吸附能力的影响与机制，构建了三者协同演化的概念模型，探讨了石墨化作用对过成熟页岩气勘探以及CO_2和H_2地下储集的影响。

2 样品与方法

2.1 样品

中国扬子板块下寒武统海相黑色页岩成熟度高，均处于过成熟阶段，且成熟度变化大(王玉满等，2018；Qiu等，2021)。根据前人报道的下寒武统成熟度的相关数据，本研究选取了不同成熟度的10个下寒武统海相黑色页岩样品(图1)，TOC含量在1.3%–14.5%之间(表1)。这些下寒武统富有机质的黑色页岩形成于海侵和缺氧环境的深水陆棚-盆地相(Gao等，2021)，有机质来源于藻类与细菌，干酪根类型为I–IIa型(Chen等，2012；Li Y等，2022)。

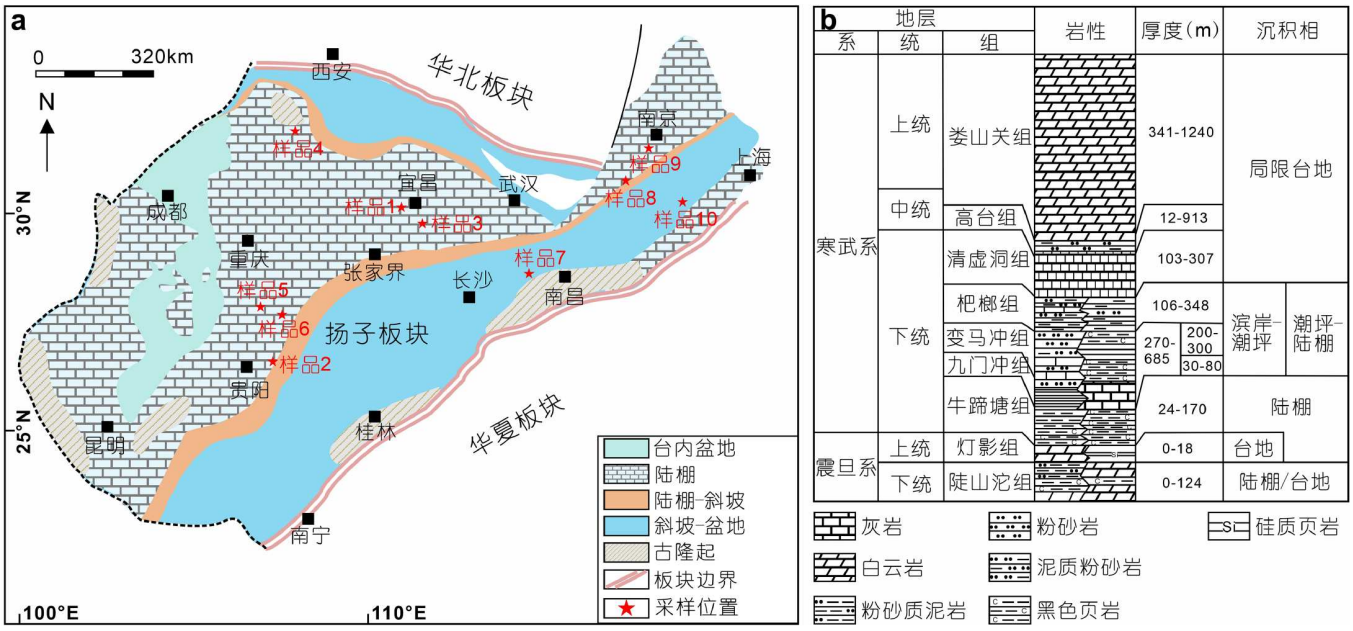

图 1　(a) 扬子板块下寒武统沉积相分布，修改自Gao等(2021)；(b) 取样位置及寒武系沉积地层柱状图，修改自冷济高等(2016)

表 1　本研究所用的下寒武统页岩样品信息

样品编号	井/剖面位置	深度(m)	组	岩性	TOC(wt%)
样品1	湖北宜昌	2481.3	水井沱组	黑色页岩	3.9
样品2	贵州黄平	2415.1	九门冲组	黑色页岩	5.4
样品3	湖北宜昌	1290.8	水井沱组	黑色页岩	4.3
样品4	陕西镇巴	1694.2	牛蹄塘组	黑色页岩	8.5
样品5	贵州遵义	露头	牛蹄塘组	黑色页岩	8.7
样品6	贵州凤冈	1050.8	牛蹄塘组	黑色页岩	12.0
样品7	江西修水	2634.5	王音铺组	黑色页岩	4.7
样品8	安徽巢湖	露头	荷塘组	黑色页岩	14.5
样品9	安徽青阳县	露头	幕府山组	黑色页岩	3.8
样品10	浙江安吉县	露头	荷塘组	硅质页岩	1.3

2.2　方法

2.2.1　固体沥青反射率测试

本研究采用固体沥青反射率确定样品的成熟度。将块状页岩样品沿垂直层理平面切成4 cm×2 cm×2 cm大小的块体，然后进行精细抛光。反射率测试使用仪器为3Y-Leica DMR XP显微光度计，测试条件为非偏光，50×/0.85的油浸物镜。所用校准标样为立方氧化锆(Ro=3.11%)和钛酸锶(Ro=5.46%)。每个样品测试至少100个沥青颗粒的随机反射率，取平均值作为其沥青反射率(BRo)。将BRo按照Schoenherr等(2007)的公式换算成等效镜质组反射率(EqRo)：EqRo=(BRo+0.2443)/1.0495。

2.2.2　有机质孔隙的扫描电镜观察

将页岩切割为尺寸2 cm×2 cm×2 cm大小的块体，将待观察面进行机械抛光，然后使用氩离子剥蚀(IM4000)进行精细抛光。采用高分辨率冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi SU8000)定性观察页岩中的有机孔隙的发育特征，观察条件：工作距离为~5 mm，加速电压为1.5 kV。

2.2.3　干酪根分离与元素分析

干酪根的纯度对于分析有机质分子结构，尤其是采用XRD技术获取精确有机质晶体结构及计算相关参数非常重要(Ibrahimov和Bissada，2010)。本研究按照Acholla和Orr(1993)推荐的步骤进行。将样品粉碎为<80目的粉

末，用2 M(1 M=1 mol L^{-1})的盐酸在60 ℃水浴条件下消解4 h以去除碳酸盐矿物(重复两次)，采用去离子水洗至中性；加入2 M的盐酸和氢氟酸(体积比1：4)去除硅酸盐矿物，再用去离子水洗至中性后烘干；利用$CrCl_2$与2 M盐酸以4：1比例混合加入样品，并80 ℃水浴，以去除样品中的黄铁矿；将处理后的样品用去离子水洗至中性、烘干，并获得干酪根样品。

使用Vario EL III仪器测定干酪根样品的C、H、N和S含量。对每个干酪根粉末样品，取5–20 mg包裹到锡舟中，并挤出空气(Meng等，2026)。使用标样为OAS AEB 2151(7.45% C、0.52% N、0.62% S；Alpha Resources)。

2.2.4 干酪根结构表征

本研究联合采用Raman、XPS、XRD与高分辨率透射电镜(HRTEM)表征干酪根的结构特征。

Raman测试的仪器为HORIBA-JY LabRAM全自动显微激光拉曼光谱仪。测试样品为干酪根粉末压制成的薄片。仪器的测试条件为：激光波长532 nm，曝光时间10 s，样品表面激光强度0.45 mW，观测物镜50倍，激光束斑直径2 μm，扫描波数范围500–3500 cm^{-1}。拉曼光谱数据采用高斯-洛伦兹模型进行分峰拟合直线基线，具体测试条件和数据处理过程可参考Liu等(2013)。干酪根的拉曼光谱可以分为一阶区和二阶区域(Tuinstra和Koenig，1970)。干酪根样品的拉曼光谱峰值拟合结果显示一阶区域由两个主峰组成，分别为代表缺陷的D带(约1340–1360 cm^{-1})和代表石墨结构振动的G带(约1580–1600 cm^{-1})。G峰与E_2g_2对称石墨烯片中碳原子的面内振动有关。D带区可以进一步分解为5个峰(D1–D5)。D1峰(1340–1360 cm^{-1})与结构缺陷和杂原子相关，反映具有A_1g对称模式振动的芳香环中sp^2原子的呼吸运动(Tuinstra和Koenig，1970)；D2峰(约1610 cm^{-1})与E_2g_2对称性石墨晶格内部的无序有关(Allwood等，2006)；D3峰(1440–1500 cm^{-1})由缺陷和杂原子引起的面外振动有关；D4峰(1260 cm^{-1})和D5峰(1200 cm^{-1})与脂肪烃链中的C–H键有关(Ferralis等，2016)。二阶区域谱带被认为是泛音(overtones)的混合物，是一阶区域中谱带不同非弹性散射的组合(Beyssac等，2003；Henry等，2019)，约2700 cm^{-1}处的2D1是D1峰的泛音，通常在有序程度较高的石墨中具有较高强度，而2950 cm^{-1}的D+G带是D和G波段的组合，约3180 cm^{-1}处为2D2。

使用Thermo Fisher Scientific K-Alpha XPS仪分析干酪根样品的碳结构信息。考虑到XPS对碳具有极高的灵敏度，样品在充满氮气(N_2)的手套箱中制备，以最大限度减少空气中的碳污染。该仪器采用单色Al Kα X射线源在100 eV能量下收集0–1350 eV的光谱，并测试C元素的精细谱，测量精度为±0.1 eV(Meng G等，2024)。对测试结果采用Thermal Advantage 5.948软件、固定的L/G比(洛伦兹/高斯混合比，30%)进行曲线拟合(van Attekum和Wertheim，1979；Meng G等，2024)，并根据C1s sp^2峰(284.3 eV)对所有元素进行校正以消除荷电漂移的影响。干酪根的C1s峰根据结合能分别为约284.3 eV的sp^2 C=C碳、284.8 eV的sp^3 C–C碳、286.2 eV的C–O键、287.5 eV的C=O键和290.5 eV的π-π*振激峰(Li S等，2024；Liang等，2024a)。

XRD分析采用的仪器为Panalytical X’Pert^3。为确保准确性，在干酪根中掺入约10 wt%的高纯硅粉(>99.99%，NIST SRM 640 g)作为内标(Iwashita等，2004)。对干酪根粉末以2° min^{-1}的速度在5°–90°的2θ范围内精细扫描。数据处理前，利用Si (111)峰的标准2θ值(28.441°)校正衍射图谱。使用二阶多项式函数进行基线校正，使用Origin Lab软件的Gaussian函数进行分峰拟合，获得衍射峰位置和半峰宽(FWHM)。衍射峰的分峰参照Lu等(2001)及Rodrigues等(2013)。对于弱石墨化样品，22°–27°范围内的衍射峰呈不对称状(Chen等，2021；Li J等，2024)，该区域拟合为两个峰(Lu等，2001)。根据(002)衍射峰的衍射角使用布拉格方程计算d_{002}，根据(100)和(002)衍射峰的衍射角和半高宽使用Scherrer公式分别计算石墨晶体沿片层方向的尺寸La和沿C轴方向的尺寸Lc(公式1)(Li J等，2024)，公式如下：

$$\begin{aligned} d_{002} &= \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \\ La &= \frac{1.84\lambda}{\beta_{100}\cos\theta_{100}} \\ Lc &= \frac{0.9\lambda}{\beta_{002}\cos\theta_{002}} \end{aligned} \quad (1)$$

其中，λ为入射X射线波长(0.15406 nm，Cu Kα射线)，θ是衍射峰的角度(°)，β是衍射峰的半高宽(°)。

HRTEM测试所用仪器为JEM-2100F高分辨率透射电镜。样品制备方法如下：将干酪根样品粉碎至200目以下，在无水乙醇溶液中超声震荡15 min使其充分分散，取适量样品滴在铜网上并烘干。对透射电镜图片进行定量化处理的步骤为：首先利用Photoshop软件的Noisewave插件进行噪声处理；将降噪后的图片导入CorelDRAW软件进行矢量化分析；利用Auto-CAD软件统计芳香条纹长度与方向分布特征(Mathews和Sharma，2012)。芳香条纹按长度分为1×1、2×2、3×3、4×4、5×5、6×6、7×7、8×8和>8×8不同的尺寸进行统计，其长度范围见表2。

表 2　芳香条纹长度分类(Niekerk和Mathews，2010)

条纹类型	最小长度(nm)	最大长度(nm)	平均长度(nm)	分组(nm)
1×1	0.28	0.49	0.39	0.3–0.54
2×2	0.49	0.71	0.60	0.55–0.74
3×3	0.74	1.13	0.93	0.75–1.14
4×4	0.98	1.56	1.27	1.15–1.44
5×5	1.23	1.98	1.60	1.45–1.74
6×6	1.47	2.41	1.94	1.75–2.04
7×7	1.72	2.84	2.28	2.05–2.44
8×8	1.96	3.26	2.61	2.45–2.84
>8×8	–	–	–	>2.84

2.2.5　低压气体(N_2和CO_2)吸附实验

采用低压N_2与CO_2吸附实验表征干酪根的纳米孔隙结构。采用仪器为Micromeritics ASAP 2460自动比表面积分析仪。测试前，先将干酪根样品(每个约0.2 g)在150 ℃真空下脱气12 h。N_2吸附实验在相对压力(P/P_0)0.001–0.999和77.35 K温度下进行，CO_2吸附实验在相对压力0.0001–0.035、温度273.15 K条件下进行(Thommes等，2015)。

基于低压N_2吸附数据，采用Brunauer-Emmet-Teller方程计算非微孔比表面积($S_{non\text{-}mic}$)，采用Barret-Joyner-Halenda模型计算非微孔体积($V_{non\text{-}mic}$)以及孔隙直径分布(PSD)。基于低压CO_2吸附数据，采用Dubinin-Radushkevich(DR)模型和Dubinin-Astakhov(DA)模型分别计算微孔比表面积(S_{mic})和孔隙体积(V_{mic})，采用密度泛函理论(DFT)计算微孔PSD(Thommes等，2015)。干酪根孔隙的分形维数依据Frenkel-Halsey-Hill(FHH)模型(Pfeifer和Avnir，1983；Avnir和Jaroniec，1989)(公式(2))计算：

$$\ln V = (D-3)\times \ln\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right) + C \tag{2}$$

其中，V为氮气吸附体积($cm^3\ g^{-1}$)，D为分形维数，P和P_0分别为平衡时的压力和饱和蒸气压，C为常数。

为表征不同孔径范围分形维数特征，以低压N_2吸附曲线中P/P_0=0.5为界分为两段，其中P/P_0≤0.5(D1)范围表征孔隙表面的粗糙度与不规则性，P/P_0>0.5(D2)范围表征非微孔(主要是介孔)内部结构的复杂性与不规则性(Yao等，2008)。分形维数在2–3之间，数值越大，指示非均质性越强。

2.2.6　高压CH_4吸附实验

采用高压CH_4吸附实验表征干酪根的吸附能力。采用Rubotherm Isosorp-Hpll静态高压等温吸附仪，所用方法为重量法。将约0.5 g干燥干酪根样品装入样品室，先注入高纯氦气进行浮力测试，计算样品体积。吸附实验设置的温度为60 ℃，压力范围为0–34 MPa，所用CH_4纯度为99.99%。仪器自动记录不同平衡压力点干酪根样品吸附的CH_4质量。由于吸附实验测试的是甲烷过剩吸附气量(n_{exc}，$cm^3\ g^{-1}$)，需要进一步采用超临界Dubinin-Radushkevich(SDR)模型拟合计算CH_4绝对吸附量(Rexer等，2013)，见公式(3)：

$$\begin{aligned} n_{exc} &= n_0 \exp\left\{-D\left[\ln\left(\frac{\rho_{ads}}{\rho_f}\right)RT\right]^2\right\}\left(1-\frac{\rho_f}{\rho_{ads}}\right) \\ n_{ab} &= \frac{n_{exc}}{1-\frac{\rho_f}{\rho_{ads}}} \end{aligned} \tag{3}$$

其中，n_{ab}是绝对吸附量($cm^3\ g^{-1}$)，n_0是最大绝对吸附量($cm^3\ g^{-1}$)，ρ_{ads}是吸附相密度($g\ cm^{-3}$)，表示单位吸附体积中吸附相分子的数量，ρ_f是气体密度($g\ cm^{-3}$)，D是与样品孔结构相关的常数($mol^2\ kJ^{-2}$)，R是理想气体常数(其值为8.314 $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)，T是温度(K)。

3　结果与讨论

3.1　干酪根成熟度与元素组成特征

如图2a所示，样品的沥青反射率值的分布较为离散，且离散程度呈现随平均反射率的增加而增大的趋势，这与成熟度更高的固体沥青具有更强的光学各向异性有关(Kwiecińska和Petersen，2004；Suárez-Ruiz等，2020)，但所有样品的沥青反射率值均呈现良好的正态分布。因此，采用沥青反射率平均值(BRo)可以有效地指示其成熟度。根据测试结果，样品的BRo变化范围为2.39%–6.26%，对应的EqRo为2.51%–6.20%。取自鄂西地区的样品1具有最低的成熟度，EqRo为2.51%，但也处于过成熟阶段(Ro>2.0%为过成熟；赵文智等(2020))。成熟度最高的是取自浙西地区的样品10，EqRo高达6.20%。这些样品巨大成熟度的差异归因于不同地区的最大古埋深的差

异以及异常热源的影响(Qiu等，2021)。从样品1–10，EqRo逐增，形成成熟度梯度。

表3为干酪根样品的元素组成分析结果。所有干酪根样品的C含量均在84%以上，且S含量均不到3%，说明干酪根样品的纯度很高，残余矿物包括黄铁矿的含量很低，可以代表页岩中的有机质。随EqRo升高，H/C原子比值呈现连续降低的趋势(图2b)，这也进一步验证了本研究采用BRo评价样品成熟度的准确性。本研究样品的H/C原子比范围为0.52–0.04，从石墨化角度，包括了从未石墨化到高度石墨化全演化阶段(Kwiecińska和Petersen，2004)。

3.2 干酪根结构与石墨化阶段划分

3.2.1 干酪根结构演化

图3a和3b分别展示了干酪根样品的激光拉曼光谱及分峰拟合结果。随成熟度的增加，一阶区域的D1峰变窄，D2峰渐趋明显，并呈现为G峰的肩峰，而D3、D4和D5峰逐渐消失。二级峰(2500–3000 cm^{-1})的变化更为明显。样品1–4(EqRo为2.51%–3.46%)，分峰不明显，呈现“鼓包”的形态；样品5–7(EqRo为3.66%–4.38%)，二级峰分离度逐趋明显，但强度没有显著增加，表明尚未出现显著石墨化的特征；样品8–10(EqRo为4.70%–6.20%)，尤其样品9和样品10，2D1峰突显且强度高，指示存在三维有序的石墨结构(Henry等，2019)。

基于对干酪根样品拉曼光谱的分峰拟合，计算了2项与成熟度或结构相关的参数：D1峰与G峰之间的峰位差(RBS)、D1峰与G峰的峰强度比值(I_{D1}/I_G)(Liu等，2013；Henry等，2019；Hou等，2019；肖贤明等，2020；左兆喜等，2022)。结合前人的数据，构建了这些拉曼参数与EqRo的关系(图3c和3d)。随着成熟度的增加，RBS呈现先增大后减小的规律，转折点对应EqRo为3.5%。I_{D1}/I_G的

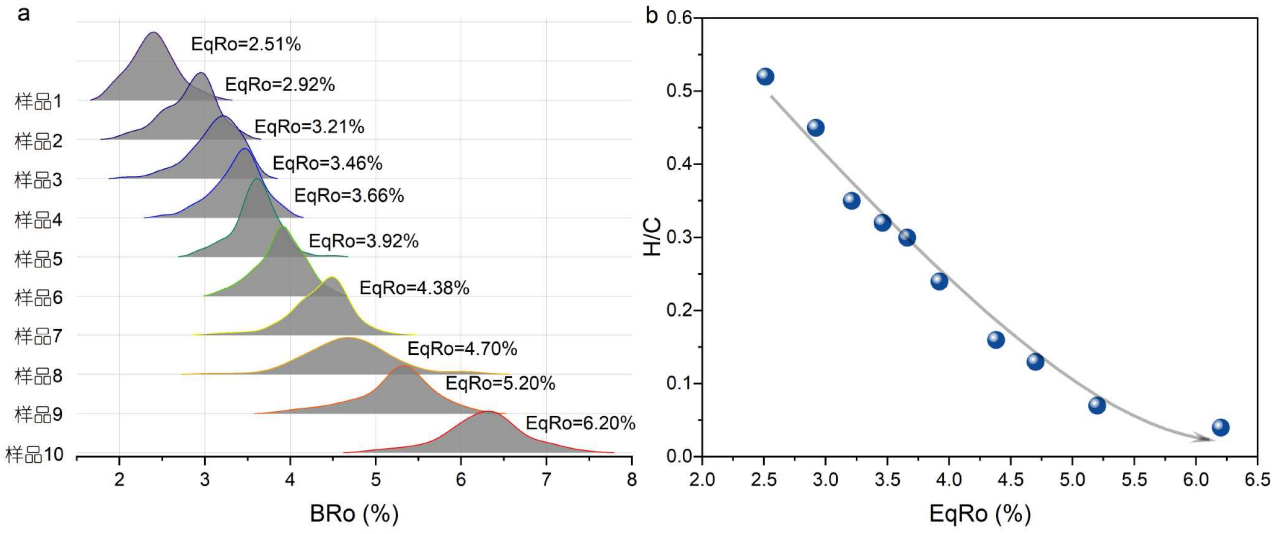

图2 页岩样品成熟度与干酪根元素组成特征。(a) 页岩样品的BRo分布特征和EqRo值；(b) 干酪根样品的H/C原子比与EqRo的关系

表3 页岩样品的成熟度与干酪根样品的元素组成

样品编号	BRo(%)	EqRo(%)	C(wt%)	H(wt%)	N(wt%)	S(wt%)
样品1	2.39	2.51	84.56	3.65	2.11	2.01
样品2	2.82	2.92	84.07	3.16	1.86	1.34
样品3	3.12	3.21	86.99	2.51	1.59	1.62
样品4	3.39	3.46	89.52	2.42	1.05	0.67
样品5	3.60	3.66	84.85	2.10	1.02	2.39
样品6	3.87	3.92	84.13	1.69	0.88	2.87
样品7	4.35	4.38	89.29	1.20	1.16	1.73
样品8	4.69	4.70	87.25	0.98	1.09	2.98
样品9	5.21	5.20	85.63	0.49	0.26	0.51
样品10	6.26	6.20	97.31	0.36	0.23	0.53

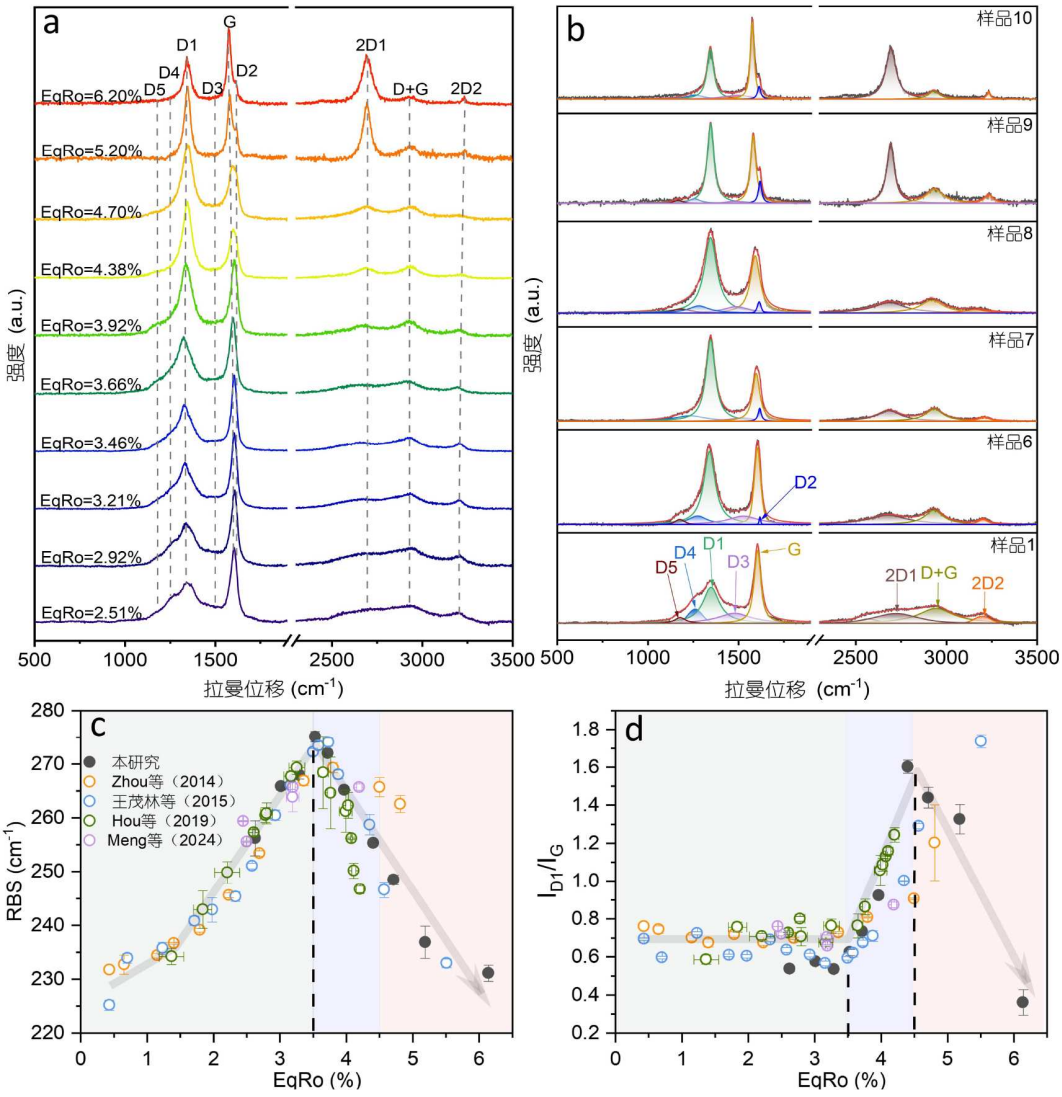

图 3　干酪根样品激光拉曼谱图、分峰拟合结果及相关参数与成熟度的关系。(a) 干酪根样品的激光拉曼谱图；(b) 分峰拟合特征；(c、d) RBS和I_{D1}/I_G与EqRo的关系。(c、d)中空心点的数据引用自(Zhou等，2014；王茂林等，2015；Hou等，2019；Meng K等，2024)，文献数据为未分峰拟合条件下获取的数据

变化表现得更为复杂，在EqRo<3.5%阶段，I_{D1}/I_G变化不明显；当EqRo>3.5%，I_{D1}/I_G迅速增大，直至EqRo为4.5%左右达到最大值；随着成熟度的进一步增加，I_{D1}/I_G快速减小。

D1峰为缺陷和/或晶界峰，而G峰为石墨峰(Ferrari和Robertson，2000；Ferrari，2007)。RBS通常作为成熟度指标(Liu等，2013；Henry等，2019；肖贤明等，2020)，但实质上反映的是有机质分子结构的转变。在EqRo<3.5%阶段，有机质碳的芳构化过程形成的尺寸较小的芳香簇具有较多的缺陷，主要导致D1峰向低波数移动，从而增加RBS，而在EqRo>3.5%的阶段，芳环结构的生长与有序化，结构缺陷逐渐修复，导致D1峰向高波数移动、G峰向低波数移动(Schuepfer等，2020)，从而减少RBS(图3a)。I_{D1}/I_G通常代表缺陷的比例(Ferrari，2007)，其在EqRo<3.5%的阶段随成熟度的增加变化不明显，指示富碳的过程，并没有明显减少缺陷结构，而在3.5%–4.5%的区间，其随成熟度的增加而快速增大，主要是因为无定形碳演化为石墨微晶，暴露更多的边缘，从而使D1峰增强(Ferrari和Robertson，2000；Schuepfer等，2020；Zhang P等，2024)。I_{D1}/I_G在EqRo>4.5%左右后快速减小，反映石墨微晶的生长，减少了缺陷与边界(Ferrari，2007)，也被认为指示真正的石墨化作用(Schuepfer等，2020)。

由此可见，干酪根激光拉曼参数随成熟度的演变出现了两个明确的拐点，分别对应EqRo 3.5%和4.5%。前者在前人的研究中已被论证为是有机质结构由无序态向有

序态转变的关键节点(Hou等，2019)，而根据本研究，确切反映的是无序碳向二维有序石墨微晶的转变。后者作为干酪根结构转变的另外一个拐点，应归因于石墨微晶的快速长大、向三维长程有序石墨结构发展。后文XRD与HRTEM数据将进一步证明这一点。

XPS可以有效表征有机质的碳结构与官能团信息(Li S等，2024)。如图4a所示，随成熟度增加，干酪根样品XPS谱图的C1s峰的半峰宽逐渐变窄，峰强度增加。图4b–4e分别为不同干酪根样品的C1s峰的分峰拟合特征与计算的相关参数。随着成熟度的增加，sp^2/sp^3比值与π-π*振激峰的比例总体呈现明显增加的趋势，但体现出阶段性。同样大致以3.5%EqRo为节点，在<3.5%EqRo前，这两个指标增加缓慢，其后快速增大。此外，sp^2的半峰宽(FWHM-sp^2)在EqRo<3.5%阶段在1.2 eV左右，超过3.5%后显著下降，最终降低至0.79 eV，接近典型的石墨sp^2峰特征(0.4–0.8 eV；Estrade-Szwarckopf，2004；Biesinger，2022)。sp^2代表具有六元环平面结构的碳层结构，sp^3碳通常为具有饱和碳键的–CH_2–和–CH_3结构，π-π*是与sp^2杂化碳相关的π电子共轭体系(Estrade-Szwarckopf，2004；Li S等，2024；Liang等，2024a)。它们的上述演化趋势表明，在EqRo>3.5%后，干酪根结构中芳香碳的比例持续增加，芳香结构的强烈缩聚，形成了更大共轭体系，向芳香程度更高的方向演变(Darmstadt和Roy，2003；Estrade-Szwarckopf，2004)。

干酪根样品的原始XRD图谱如图5a所示。未观察到明显的矿物衍射峰。所有样品在2θ为20°–28°和42°–45°处均显示出明显的衍射峰，分别对应于(002)和(10)衍射峰，整体呈现为非晶碳-半石墨结构特征(Lu等，2001；Rodrigues等，2013；Zhang S等，2021)。对于相对低成熟度的弱石墨化程度样品，2θ在22°–27°范围内的衍射峰呈现宽且不对称的特征，表明短程有序的碳结构(González等，2003)。该衍射峰可进一步分解为两个子峰：~23°–25°较宽的峰为无定型碳峰，其为仅对背景强度有贡献的非芳烃碳(Lu等，2001)；~26°为结构有序的晶态碳峰(图5b)。无定形碳在结晶碳结构间或边缘，并连接不同的结晶碳颗粒，构成了整个大分子结构(Lu等，2001)。(10)峰也可进一步分峰为(100)和(101)两个子峰，表明六方石墨和菱面体石墨共存(Luque等，1998；Li等，2023)。随EqRo增加，(002)衍射峰的强度明显增加，且峰型变得更尖锐，无定型碳峰逐渐变低，在样品

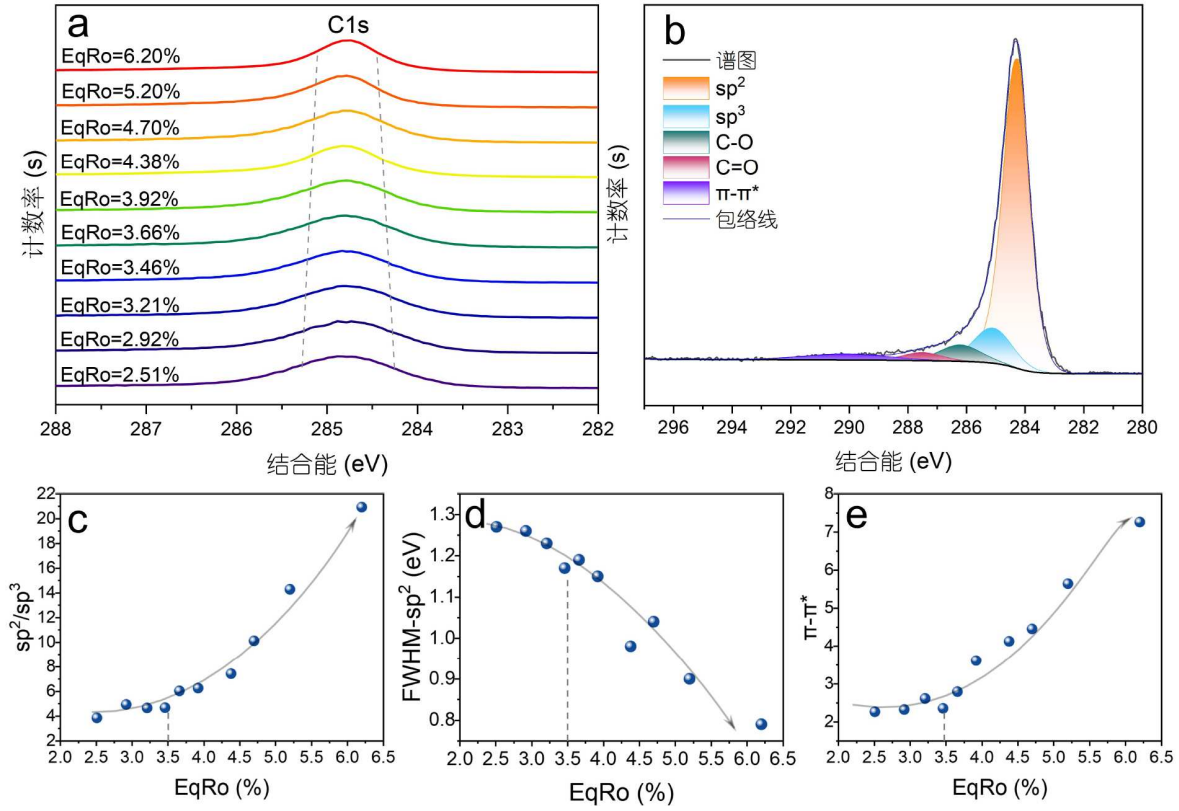

图4 干酪根样品XPS C1s谱、分峰拟合结果及相关参数随成熟度的演化。(a) 干酪根样品的XPS C1s谱；(b) 样品8的分峰拟合；(c–e) 相关参数随成熟度的演化。结构参数由基于XPS的C1s峰拟合得到的各子峰相对原子含量计算

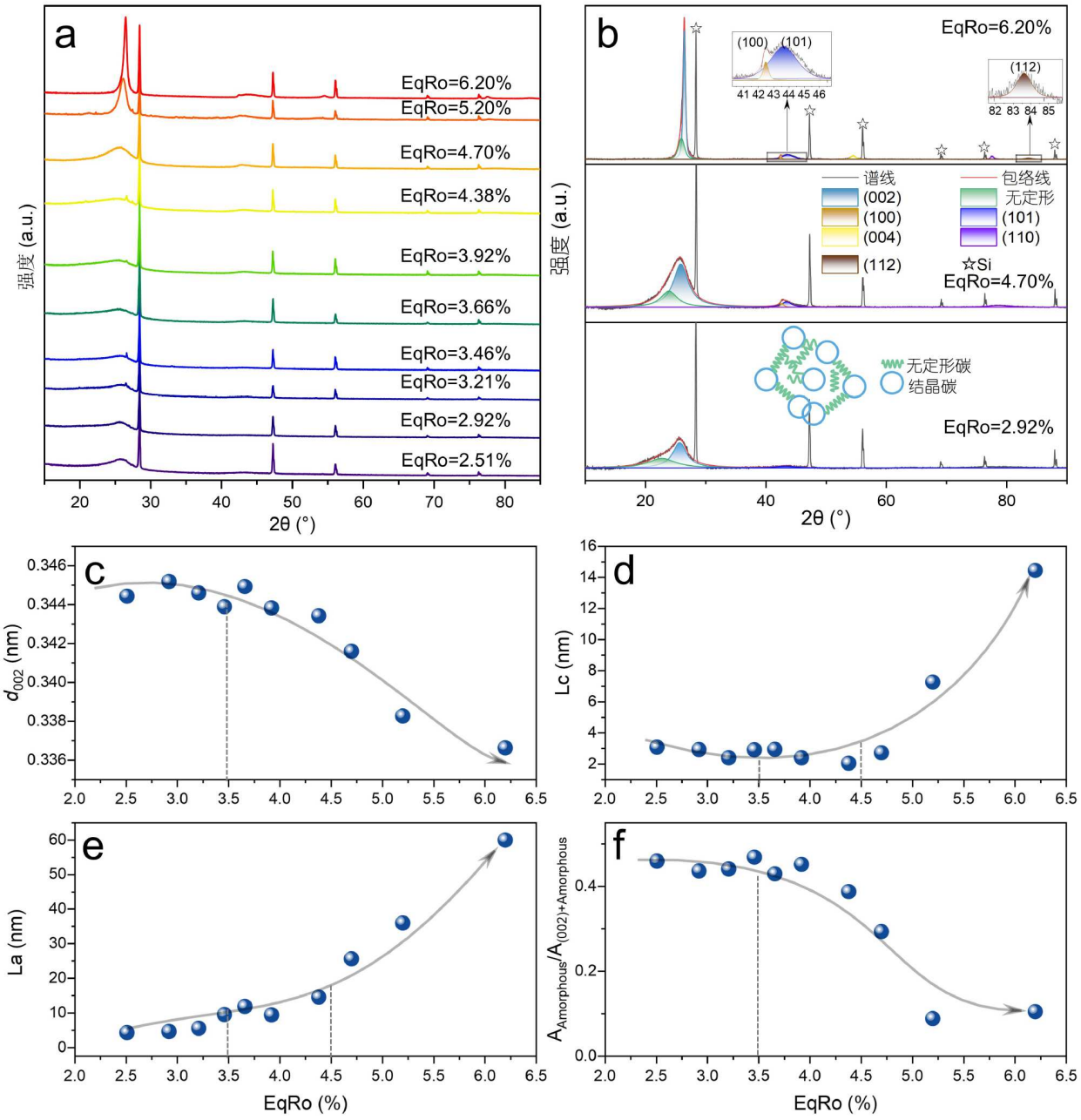

图 5　干酪根样品XRD图谱、分峰拟合结果及相关晶体参数随EqRo的演变。(a) 干酪根样品的XRD图谱；(b) 样品的XRD谱图分峰拟合，其中结晶碳和无定形碳的结构示意图修改自Lu等(2001)；(c–f) EqRo与d_{002}、*Lc*、*La*和$A_{Amorphous}/A_{(002)+Amorphous}$的关系

10中已不明显。对于样品10，还能观察到明显的(112)衍射峰(约2θ=83.5°)，同时(10)峰明显分裂为(100)峰和(101)峰(图5b)，这表明该样品中已经形成了具有三维有序ABAB石墨堆叠结构(Rodrigues等，2013)。

根据干酪根样品的XRD数据，进一步计算了d_{002}、*Lc*、*La*和无定型碳峰面积与总峰面积(晶态碳峰面积+无定形碳面积)的比值($A_{Amorphous}/A_{(002)+Amorphous}$)。这些参数与成熟度的关系可见两个重要节点，同样分别大致对应EqRo为3.5%与4.5%(图5c–5f)。对于EqRo小于3.5%的样品，d_{002}范围为0.3439–0.3452 nm，*Lc*和*La*分别为2.3887–3.0737和4.2228–9.4158 nm，$A_{Amorphous}/A_{(002)+Amorphous}$在0.44–0.47之间，表明该阶段干酪根中有丰富的非晶态碳。在EqRo为3.5%–4.5%区间，随着成熟度的增加，d_{002}虽有所下降，但总体仍大于0.3440 nm(非石墨碳的下限值)；*La*小幅度增长(9.3269–14.4779 nm)，但*Lc*略有下降(2.9333–2.0435 nm)，$A_{Amorphous}/A_{(002)+Amorphous}$降低(0.45–

0.39)。此阶段虽然无定形碳减少，但碳结构尺寸增幅不大，芳香结构以侧向增长为主，而垂向叠置受限。这与煤的结构演化路径不同，煤的石墨化过程中会先发生垂直堆积而横向伸展不明显(Li等，2018；Li J等，2024)。本研究样品*Lc*的轻微下降可能是因为无定形碳的芳构化形成的新芳香结构具有较低的垂向堆叠程度(Takagi等，2004；González等，2005)。当EqRo>4.5%，样品的d_{002}显著降低，均小于0.3440 nm，成熟度最高的样品10的d_{002}为0.3366 nm，已接近标准石墨(0.3354 nm)，与此同时*Lc*与*La*迅速增加。*Lc*由2.7091 nm增长至14.4348 nm，*La*由25.5274 nm迅速增长至59.8924 nm，$A_{\text{Amorphous}}/A_{(002)+\text{Amorphous}}$也快速下降至约0.1。这些变化与激光拉曼在EqRo>4.5%阶段显示的2D1峰的突然增强、I_{D1}/I_G大幅度减小的特征相一致(图3)。根据干酪根结构的上述演化特征，可以认为成熟度在3.5%<EqRo<4.5%区间，主要为非晶态碳向微晶碳结构转变，当EqRo>4.5%，微晶碳开始快速增长，逐渐形成石墨的三维长程有序晶态结构。

图6a和6b分别显示了干酪根样品的HRTEM形貌和选区电子衍射(SAED)特征。随成熟度增加，干酪根的芳香条纹长度显著增加，取向变得趋于一致。为与前述Raman、XPS、XRD结果相对应，以EqRo为3.5%与4.5%为成熟度节点说明其演化特征。对于EqRo<3.5%的干酪根样品，其芳香条纹短而无序，局部堆砌形成基本结构单元(BSUs)结构，其尺寸约为1–2 nm，在BSUs之间存在芳香条纹不明显的区域，可能对应孔隙或者无定形碳(Romero-Sarmiento等，2014)。在此成熟度区间，芳香条纹的长度随成熟度的增加仅略有增加，SAED图案未见光斑，以暗的同心圆环为主，表明以非晶态为主的特征(Buseck和Huang，1985；Rantitsch等，2016)。对于成熟度介于3.5%–4.5%EqRo的样品，芳香条纹长度随成熟增长有明显增加，但垂向无明显堆叠，并呈近平行排布形成局部有序的分子定向畴(MODs)，在MODs间仍存在大量芳香条纹不明显的区域，表明仍存在无定型碳。在这一成熟度阶段，SAED图案仍以弥散的同心圆状的环状衍射图案为主，呈现短程有序而长程无序的特征(Buseck和Huang，1985；Zhang等，2020)。随成熟度的进一步增加(EqRo>4.5%)，芳香条纹进一步变长，堆叠高度显著增加，对于成熟度最高的样品10，已经呈现明显的石墨特征。从SAED图案来看，样品9和样品10均出现了明显的衍射光斑，表明已经演变为长程有序的晶态石墨(Zhang等，2020)。这些特征与XRD结果高度一致(图5)。

图6c–6e分别为干酪根样品芳香条纹的长度、尺寸和取向分析结果。对于EqRo<3.5%的样品，随着成熟度的增加，从以1×1的萘环为主、缺少5×5芳环结构，逐渐演化到以3×3环为主，并开始出现>5×5的结构，同时取向有所变好，这与前人对该成熟度区间海相干酪根的研究结果一致(Wang Y等，2025)。在EqRo为3.5%–4.5%的区间，干酪根的芳香结构仍以3×3大小为主，但随成熟度增加，较大的芳环结构(>3×3)显著增加，并开始出现8×8及>8×8的结构，但萘环未完全消失，可能是一些无定形碳发生了芳构化(Su等，2024；Zhang P等，2024)。芳香条纹的取向虽有所增强，但并不显著。对于EqRo>4.5%样品，以>8×8的环为主，并随成熟度增加，小于8×8的环比例减小，>8×8的环增加，取向显著变好，对于样品10，>8×8的环比例在60%以上，芳香条纹平直清晰，取向一致，符合完全石墨化的特征(Li等，2023)。

3.2.2 石墨化的阶段划分

沉积有机质在地质条件下的演化，向着总熵更低、更有序方向发生一系列物理、化学和结构的变化，前人将其大致划分为碳化阶段和石墨化阶段(Oberlin，1984)，碳化过程是石墨化的前提，而石墨被视为有机质演化的最终产物(Buseck和Huang，1985；Buseck和Beyssac，2014)。国际煤炭和有机岩石学委员会(ICCP)依据d_{002}、最大镜质组反射率($R_{\max}$，%)和H/C作为指标已经明确将煤演化划分为无烟煤(anthracite)、变无烟煤(meta-anthracite)、半石墨(semi-graphite)与石墨(graphite)四个阶段，并得到广泛应用(Kwiecińska和Petersen，2004)。然而，对于海相干酪根而言，目前仍缺乏有效的分类指标和方案。根据本研究结果(图3–6)，海相干酪根结构演化呈现既连续又具阶段性的特点，大致以3.5%与4.5%EqRo为成熟度节点，可大致划分为以下三阶段。

第一阶段：EqRo<3.5%。本研究干酪根样品的结构主体由1×1的萘环为主，并逐渐演化到以3×3芳香环构成为主，但更大芳环的占比很低(图6)。d_{002}范围为0.3439–0.3452 nm，碳结构呈非晶态(图5)。H/C原子比在3.5%EqRo时可达0.32(图2)。在ICCP推荐的分类方案中，这些特征仍处于煤演化的无烟煤阶段(Kwiecińska和Petersen，2004)，与碳化阶段特征相符(Oberlin，1984)。因此，本研究提出将EqRo=3.5%作为干酪根碳化阶段的结束与石墨化作用的起点。尽管前人的研究已注意到在3.5%EqRo左右干酪根结构的演化出现“拐点”(Hou等，2019，2024)，但未将碳化阶段与石墨化阶段作明确的区分。实际上，碳化阶段与石墨化阶段在演化机制上存在差异，前者以化学结构演化占主导，主要表现为脱除支链和杂原子以及碳的富集，而后者以碳的物理结晶过程占主导，向长程有序发展并伴随晶体的生长(Oberlin，1984)。可以认为，干酪根的碳化阶段涵盖了从未成熟到

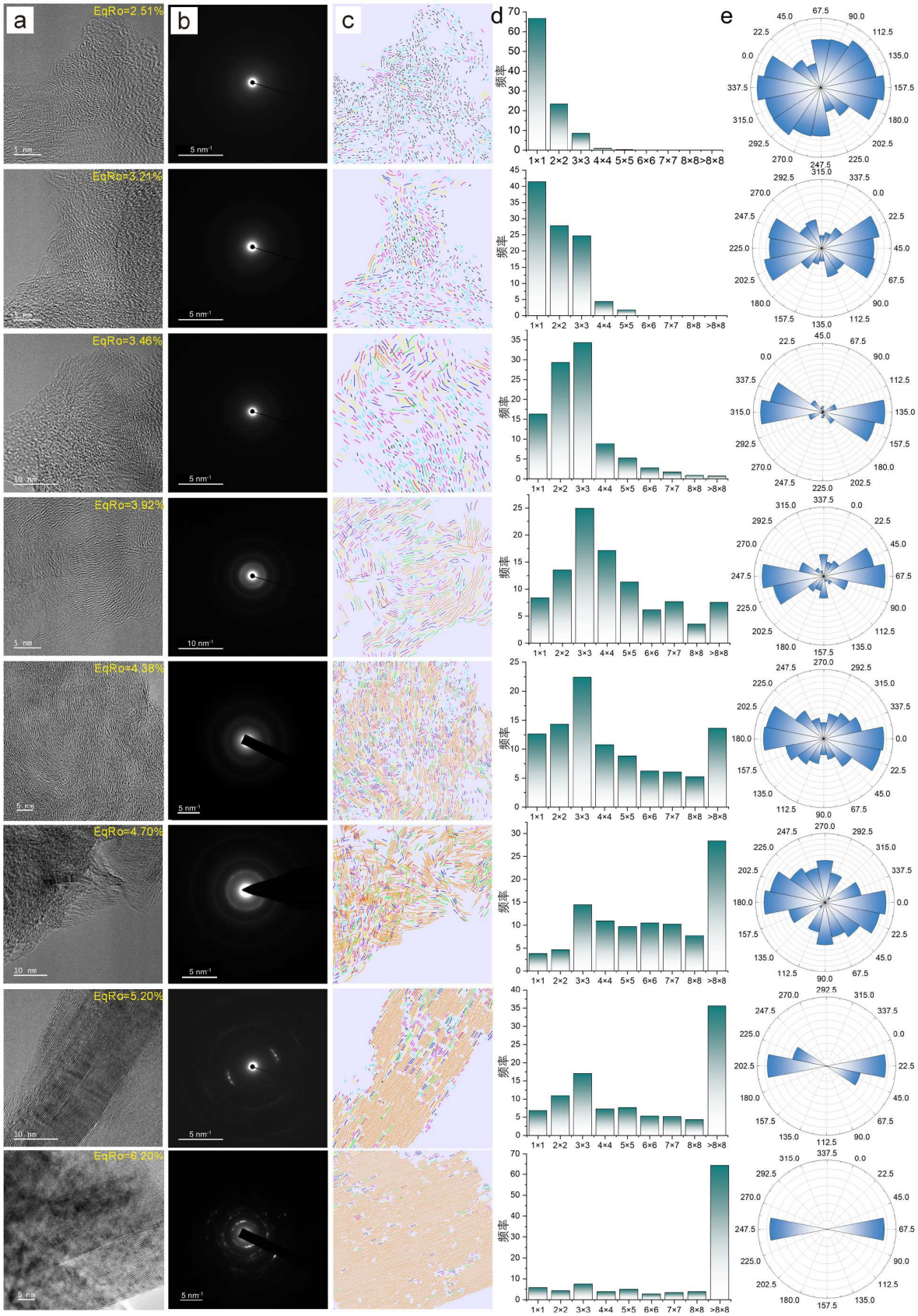

图 6　部分干酪根样品的HRTEM照片、选区电子衍射图案及芳香结构相关特征分析图。(a) HRTEM照片；(b) 选区电子衍射图案；(c) 根据HRTEM图像提取的芳香条纹长度生成的伪彩色显微图；(d) 芳香环尺寸频率分布图；(e) 芳香条纹取向玫瑰图

过成熟的过程，但不应包括更高演化的石墨化阶段。赵文智等(2020)将Ro>2.0%确定为过成熟度的起点，但没有明确过成熟度阶段的上限Ro值。根据本研究结果，可以将3.5%Ro作为过成熟度的上限阀值。虽然有些研究将过成熟干酪根热模拟到很高温度(如1000 ℃)也未出现明显的石墨的结构特征，并将碳化阶段拓展到很高的成熟度(Liang等，2024a；Liu Y等，2024；Su等，2024)。尽管这些模拟实验对于理解特定条件下有机质的演化机制和控制因素具有重要意义，但是它们可能难以模拟地质条件下温度-压力-时间-流体多因素综合作用(Donadelli等，2023；Schito等，2023)，尤其是压力可大幅度降低石墨化所需温度(Bonijoly等，1982；Bustin等，1995；Nakamura等，2020；Wang和Yao，2023；Liu Z等，2024)。对于相同的成熟度(Ro或EqRo)，在这两种条件下干酪根的结构可能存在一定差异。区别干酪根的碳化阶段与石墨化阶段，需要依据地质样品数据，模拟实验结果仅可作为参考。

第二阶段：3.5%<EqRo≤4.5%。与以化学结构变化为主的碳化阶段不同，此阶段主要表现为芳香碳层的二维平面生长与堆叠。在此阶段，干酪根结构芳香比例快速增加(图4)，发展为以3×3和4×4的芳香簇为主的结构，同时8×8环的比例也开始显著增多，芳香条纹长程无序(图6)；d_{002}值虽有减少，但仍大于0.3440，*La*值略有所增加，但*Lc*值略有降低，整体仍呈现短程有序但长程无序的结构特征(图5)；随成熟度增加，I_{D1}/I_G值不降反而显著增加(图3)，指示形成了更多的晶界或层错。这些特征显然与典型的半石墨仍有差距，但也明显不同于碳化阶段，应为碳化和半石墨化阶段的过渡。综合前人的认识(Taylor等，1998；Li等，2021)，本研究将这一阶段确定为前石墨化阶段，以形成二维有序、三维无序微晶石墨为特征。由于芳香片层的混杂堆砌，产生了大量的缺陷，使得芳香片层发生扭曲和褶皱，阻碍了其形成取向一致的平行条纹(Vander Wal等，2005；Zhong等，2018)。这些微晶石墨的生长可能是按其原始方向进行，晶格取向的旋转作用有限(Li等，2020)。

第三阶段：EqRo>4.5%。进入此阶段，干酪根的碳层结构发生显著的变化。d_{002}已小于0.3440 nm，并随成熟度的增加迅速减少，*La*与*Lc*值同步快速增大(图5)；I_{D1}/I_G值出现转折，并大幅度降低(图3)；芳香条纹演化为以大于8×8的大尺寸环为主，有序程度显著增强，缺陷以及无定型结构显著减少(图4和6)。这些特征符合半石墨-石墨化阶段。这一阶段的主要特点是芳香片层在平面内不断拼叠扩大，同时沿*c*轴方向定向堆叠，使碳结构整体向三维有序的石墨演变。受限于样品数量，尤其是EqRo>4.5%的样品，本研究未进一步厘定半石墨与石墨之间的成熟度界限，海相干酪根的最终结构有序度及其在天然地质条件下能否演化为完全有序石墨结构，尚需补充更多更高成熟度的地质样品加以验证。

3.2.3 海相干酪根与煤石墨化机制的差异

值得注意的是，海相干酪根与煤的石墨化的演化呈现出显著差异。前人将无烟煤与半石墨的成熟度节点确定为6.5%R_{max}左右(Ro≈4.79%，基于Koch和Günther(1995)的公式换算)(Kwiecińska和Petersen，2004；Li等，2023)，显著高于本研究提出的海相干酪根碳化阶段与前石墨阶段的成熟度阈值(3.50%EqRo)。主要原因是两者有机质来源的差异。前人对煤的石墨化过程的研究发现，不同显微组分的石墨化难易程度有显著差异，镜质组相较于惰质组的H/C更高，芳碳率更低，芳香基团之间交联程度更低，且其脂肪族基团主要位于侧链位置，这使得镜质组的芳香结构更易打破交联结构而重排、转变成石墨结构(Oberlin，1984；González等，2004)。例如，Wang等(2019)通过对中国湖南鲁塘煤系石墨的研究发现，惰质组石墨化能力差，石墨化过程缓慢，镜质组则易于石墨化。Li等(2021)对中国福建永安煤田R_{max}达到6.5%的无烟煤的研究发现，大部分壳质组已具备典型的石墨光学结构特征，镜质组转化为半石墨，而惰质组则整体仍处于未石墨化状态。Liu Z等(2024)通过高温高压实验也验证了与镜质体相比，惰质组具有更高的石墨化阈值。本研究的海相干酪根相较于煤具有更高的原始H/C比，更低的O/C，发育更丰富的脂肪族侧链结构(Vandenbroucke和Largeau，2007)，可类比于煤中类脂组，因此干酪根的石墨化应该具有更低的成熟度阈值。

此外，海相干酪根通常相比煤更富硫，C–S键比C–O键更容易断裂，由此产生的自由基能够促进芳香结构的重排，因此S对石墨化具有明显催化作用(Fitzer和Weisenburger，1976；Qin等，2004)。另一方面，干酪根和煤在孔隙上的差异也可能是导致其超前石墨化的原因。干酪根中不仅发育微孔，而且介孔与宏孔也很发育(Ross和Bustin，2009；Milliken等，2013)，而煤以微孔为主(Wang D等，2024)。前人研究表明，含有大量微孔的有机质结构中BSUs的生长受限，不易石墨化，而含有丰富大孔的碳材料中的BSUs具有更充足的延展空间，更容易石墨化(Bonnamy和Oberlin，1982；Bustin等，1995；Li J等，2024)。

海相干酪根与煤的石墨化机制亦存在差异。不同于强调BSUs先垂向堆叠形成微柱，随后再侧向延展的经典煤石墨化模型(Goma和Oberlin，1980；Bonijoly等，

1982；郑辙和田连弟，1990；Li J等，2022，2023），海相干酪根的前石墨化阶段以侧向桥接延展为主，形成长且无序的褶皱层，其垂向堆叠则滞后至半石墨阶段。这种差异可能源于两者原始化学组成的区别。煤(典型的III型有机质)具有丰富的缩合芳香单元且杂原子含量较低，易于在垂向上定向排列(Bonijoly等，1982)。相比之下，以腐泥型有机质为主的海相干酪根富含脂肪链和无定形结构，在侧链脱除后会产生不饱和电子结构。这些结构优先发生侧向桥接与交联，形成涡轮层碳，同时，受无定形碳、大量杂原子及缺陷的空间位阻效应影响，其垂向堆叠相对滞后(Emmerich，1995；González等，2004)。这一机理解释与近期的实验发现相一致，即富氢有机质(如壳质组)在促进碳层侧向生长方面起关键作用，但与贫氢有机质相比，其垂向堆叠潜力较低(Wang Y H等，2025)。这也解释了为何与煤系石墨中的石墨微晶相比，海相干酪根具有更丰富的涡轮层碳(Qiao等，2022；Zhang等，2022)。当然，未来仍需进一步开展工作，以阐明不同类型有机质在石墨化方面的差异。

3.3　干酪根纳米孔隙演化及其与微观结构的关系

图7展示了本研究品有机质孔隙发育特征的代表性扫描电镜(SEM)照片。有机质孔隙发育的非均质性强，在单个有机质颗粒中也存在孔隙发育和不发育的区域。有机质孔隙的直径变化大，从数纳米(SEM分辨率5–10 nm)至数百纳米，形态多样。虽然样品1–8的成熟度差别大，但有机质孔隙的发育程度似乎与成熟度没有明确的关系，这在前人针对很高成熟度页岩的研究中亦有记录(汪凯明，2021)。在样品9和样品10的有机质中观察到清晰的石墨晶体，这与结构表征结果相一致(见3.2.1节)，其有机质孔隙整体发育良好，主要分布于石墨晶体之间，石墨晶体内部未见孔隙发育，有机孔主要为几十至几百纳米的大孔，且样品10的孔径大于样品9，孔隙形态呈板状或椭圆状。

图8a和8b分别展示了干酪根样品的低压N_2吸附-脱附曲线及其孔径分布特征。所有样品均为Ⅱ型等温吸附线，表明微孔发育。除了样品10外，其他样品在高相对压力阶段(P/P_0>0.9)吸附量迅速增加，表明发育大孔。样品吸附-脱附曲线的迟滞环为H3–H4型，有些样品回滞环明显，代表存在墨水瓶状孔隙(Sing，1985)，有些样品还存在明显低压迟滞现象，这与微孔发育导致的气体扩散不充分有关(Mendhe等，2018；Meng等，2022)。基于N_2吸附数据的孔径分布显示，对于相对低成熟度的样品(<3.5% EqRo)，主要发育微孔(<2 nm)。随着成熟度的增加(EqRo>3.5%)，微孔显著减少，孔径分布逐渐向较大的孔径扩展，且分布范围变宽，表明干酪根中出现了更多的大孔和介孔结构。对于成熟度最高的样品10，气体吸附结果显示其孔隙极不发育，这归因于在石墨化阶段，干酪根主要发育石墨微晶间的晶间大孔，而缺少微孔与介孔(图7)，且这些大孔的孔径超出了气体吸附实验的测试范围。图8c和8d分别为干酪根样品CO_2吸附曲线及其孔径分布，其反映了孔径更小的微孔(<0.9 nm)的发育特征。CO_2吸附的最大吸附量随EqRo的增加呈现先增加后降低的趋势，最大值出现在EqRo为3.2%–3.5%区间，随成熟度的进一步增加，最大吸附量明显降低。成熟度最高的样品10的吸附量与相对压力的关系呈近乎直线，指示几乎不发育微孔的均一孔隙结构，这与SEM所观察的结果一致(图7)。特别值得注意的是，除了样品10外，其他样品的微孔孔径分布均呈双峰分布，主峰位于0.55和0.85 nm。

样品的孔隙结构参数与EqRo的关系更为清楚地反映了上述孔隙特征的演化规律(图8e–8h)。10个样品的S_{mic}和V_{mic}分别为71.10–247.65 $m^2\ g^{-1}$和0.0187–0.0996 $cm^3\ g^{-1}$，$S_{non\text{-}mic}$和$V_{non\text{-}mic}$分别为2.39–159.81 $m^2\ g^{-1}$和0.0134–0.5188 $cm^3\ g^{-1}$。随成熟度升高，微孔结构参数(S_{mic}和V_{mic})均呈现先增加后降低的趋势，最大值EqRo为3.5%左右。非微孔(介孔+宏孔)结构参数($S_{non\text{-}mic}$和$V_{non\text{-}mic}$)与EqRo相关性较差，但当EqRo>4.5%后，这些参数明显减小，与微孔的演化趋势一致。对于成熟度最高的样品，这3类孔隙的结构参数均降到了最低值，然而这并不意味着EqRo>4.5%的样品有机质孔隙不发育。相反，SEM观察结果显示，高度石墨化样品仍发育良好的有机质孔隙(图7)。这些孔隙主要为孔径较大、孔壁平滑的石墨晶间孔，其孔径超出了N_2吸附方法的检测范围。因此，在半石墨化至石墨化阶段，孔隙结构参数呈现显著下降趋势。

另一方面，10个干酪根样品的孔隙分形维数差别明显，D1在2.5035–2.7315之间，D2在2.5414–2.8274之间。EqRo小于3.5%的样品的D1较大且与成熟度无明显关系，指示这一阶段复杂的孔隙表面结构。当EqRo超过3.5%，D1迅速减小，指示孔隙表面更趋于平滑和简单。相比之下，D2的演变较为复杂，其随EqRo的增加呈现先略有增大后明显减小的趋势，转折点同样出现在EqRo为3.5%左右，指示非微孔内部结构同样经历了从复杂到简单的演化过程。

为明确干酪根结构演化对其纳米孔隙的影响，选择代表性分子结构参数，包括RBS、sp^2/sp^3、d_{002}，分析了其与孔隙结构参数的相关性(图9)。可见，微孔结构参数(S_{mic}和V_{mic})和D1与RBS、d_{002}呈正相关，而与sp^2/sp^3呈负相关，说明干酪根结构缺陷的减少、层间距的缩小以及

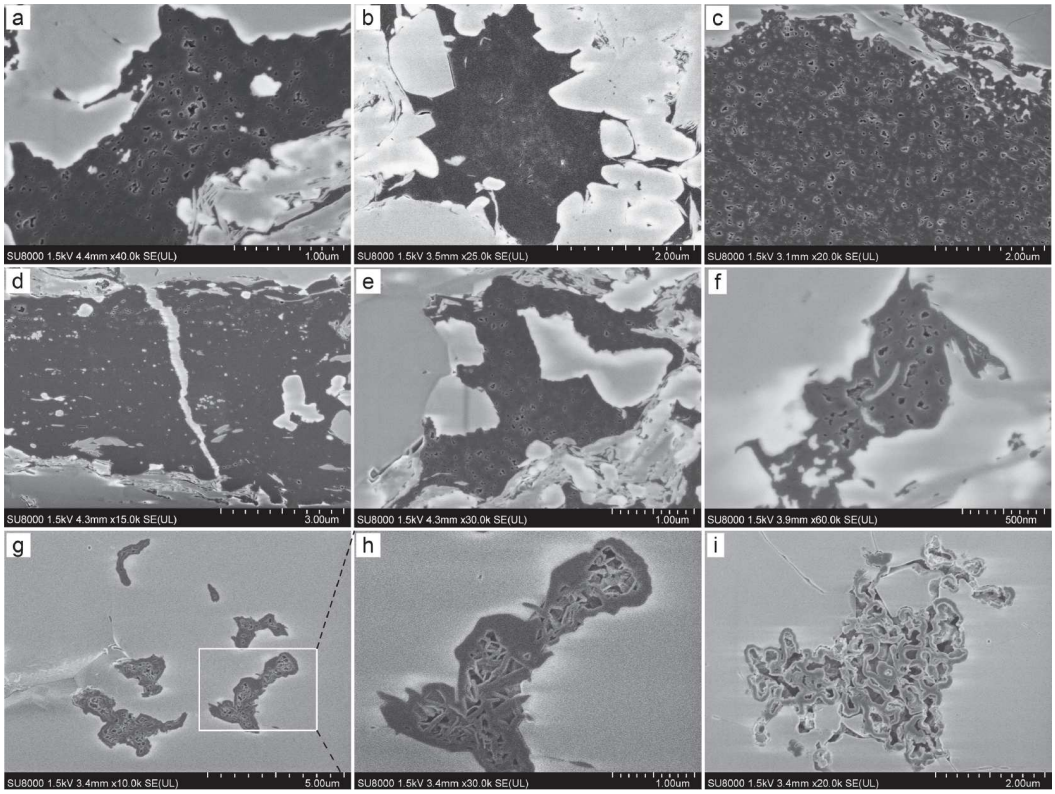

图 7 不同成熟度页岩有机孔隙的SEM图像。(a) 样品2，EqRo=2.92%；(b) 样品3，EqRo=3.21%；(c) 样品4，EqRo=3.46%；(d) 样品6，EqRo=3.92%；(e) 样品7，EqRo=4.38%；(f) 样品8，EqRo=4.7%；(g、h) 样品9，EqRo=5.20%；(i) 样品10，EqRo=6.20%

sp^2碳(石墨碳)的增加，均会导致微孔减少，同时增强孔隙表面的均一性。非微孔结构参数($S_{non\text{-}mic}$和$V_{non\text{-}mic}$)与这些分子结构的相关性不明确，但D2与这些参数相关性好，其趋势类似于D1，说明干酪根从无序碳向有序石墨结构演化过程中同样会增强非微孔结构的均一性。

根据上述结果，成熟度对干酪根的微孔有明显的控制作用，其机制是受分子结构演化的制约。相比之下，非微孔(介孔和宏孔)的演化较为复杂，除了成熟度外，其他因素的影响也不可忽视，如压实作用、排烃效率(Fan等，2024；Zhao等，2025)，但是，石墨化作用同样增强其内部结构的均一性。

3.4 干酪根CH_4吸附性能演变与控制机制

干酪根样品的高压CH_4吸附曲线如图10a所示。所有干酪根样品的吸附曲线相近，在0–34 MPa的压力范围内，随压力升高，过剩吸附量迅速增大，而后呈现线性降低。不同样品吸附曲线拐点对应的压力值存在差异，并明显受成熟度控制，在EqRo超过3.5%后迅速增大，表明更难达到吸附平衡。采用SDR模型对吸附数据进行拟合，获得了甲烷的绝对吸附量(n_0)(图10b)、吸附相密度ρ_{ads}和孔隙特性参数D，其变化范围分别为7.80–58.45 $cm^3\ g^{-1}$、0.31–0.50 $g\ cm^{-3}$、0.0079–0.0167 $mol^2\ kJ^{-2}$。他们与成熟度的关系见图10c–10e。因本研究样品成熟度很高，EqRo<3.5%的样品少，但从n_0演化趋势看，仍可确定成熟度在3.5%EqRo左右为转折点。在EqRo>3.5%后，n_0开始显著降低。对于成熟度最高的样品10，n_0降至最低，相较于最大值降低了86.65%。ρ_{ads}同样在EqRo>3.5%后迅速下降。甲烷吸附不仅受控于比表面积，而且还受干酪根表面极性的影响，吸附相密度在EqRo超过3.5%之后的明显降低，可能是因为干酪根表面极性的降低导致CH_4与吸附位点的相互作用减弱，吸附相的分子排列更松散(Jia等，2024)。D值的演化规律与n_0、ρ_{ads}相反，其最小值出现在EqRo为3.5%左右，其后随成熟度的增加迅速增大。D是衡量吸附剂与吸附质之间作用强度的指标，其值越大，表明CH_4对于孔隙的亲和性越差，表面吸附越不稳定(White等，2005)。因此D的变化也表明在3.5%EqRo后干酪根孔隙性质发生了明显的变化。

图11为干酪根样品的孔隙结构参数与CH_4最大绝对吸附量n_0的关系。可见，n_0与S_{mic}和V_{mic}呈现良好的正相关性、与$S_{non\text{-}mic}$存在弱的正相关性，而与$V_{non\text{-}mic}$不存在明确的相关性。这表明微孔是干酪根吸附能力的最主要控制因素，而介孔尤其是大孔的影响有限，这与前人对下寒

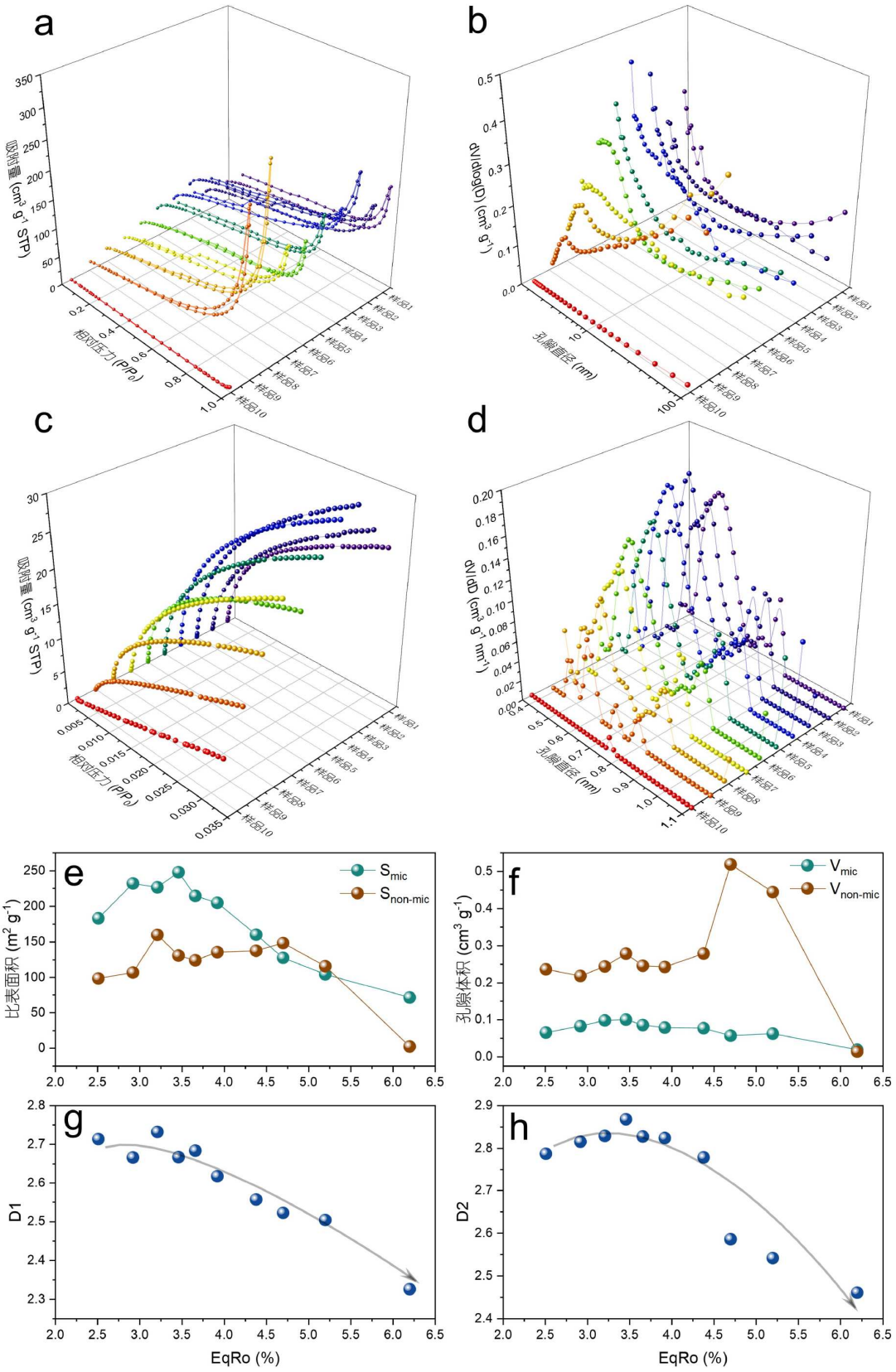

图 8　干酪根样品低压气体吸附曲线、孔径分布及孔隙结构参数随EqRo演变。(a) N_2吸附-脱附曲线；(b) N_2吸附孔径分布；(c) CO_2吸附曲线；(d) CO_2吸附孔径分布；(e) EqRo与孔隙比表面积(S_{mic}和$S_{non\text{-}mic}$)的关系；(f) EqRo与孔隙体积(V_{mic}和$V_{non\text{-}mic}$)的关系；(g) EqRo与分形维数D1的关系；(h) EqRo与分形维数D2的关系

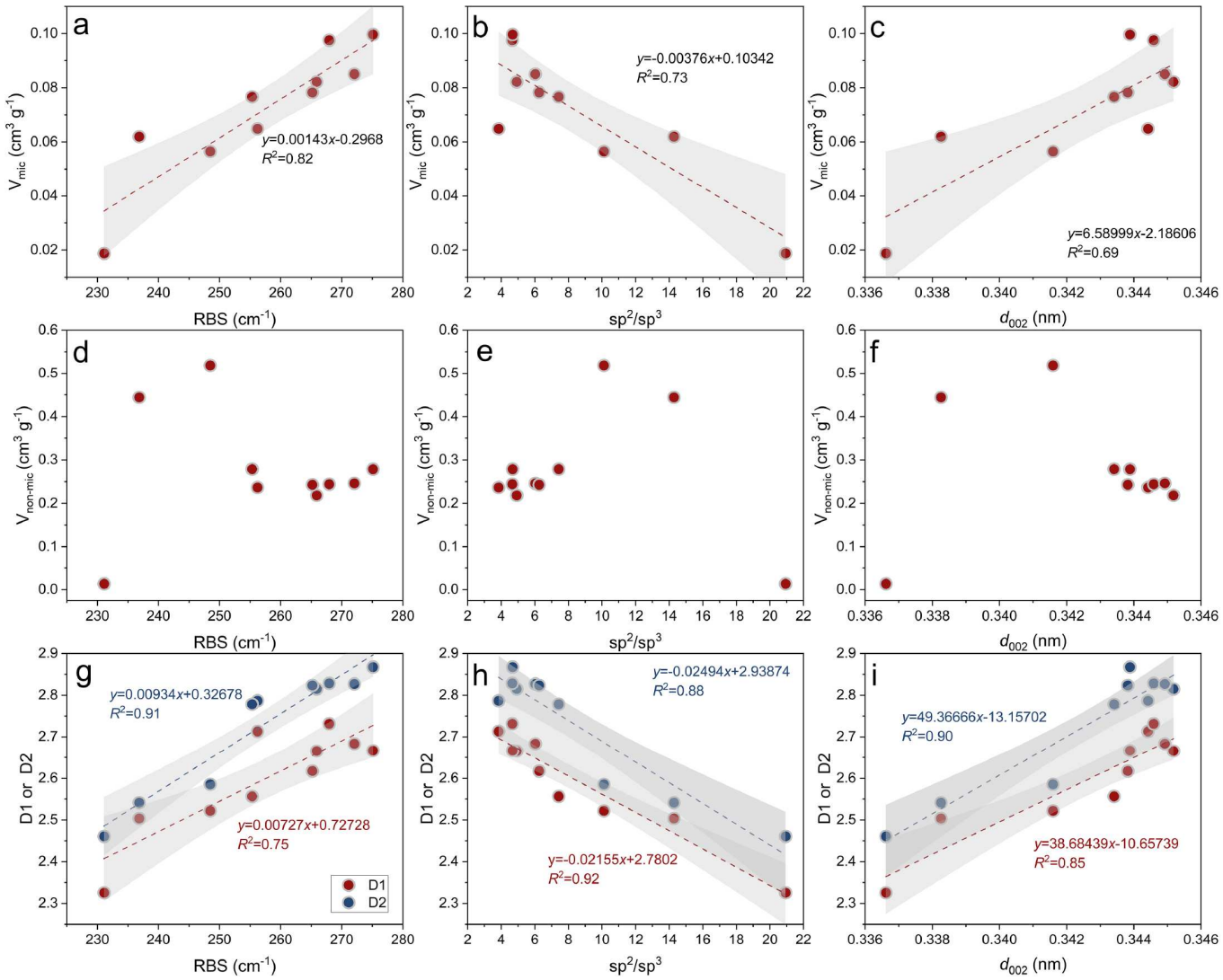

图 9 干酪根样品孔隙结构参数与分子结构参数的关系。V_{mic}与(a)RBS、(b)sp^2/sp^3比值及(c)d_{002}的相关性；$V_{non\text{-}mic}$与(d)RBS、(e)sp^2/sp^3比值及(f)d_{002}的相关性；分形维数D1与D2与(g)RBS、(h)sp^2/sp^3比值及(i)d_{002}的关系

武统页岩的研究一致(Wang等，2016)。另一方面，n_0与D1和D2均呈现良好的正相关性，表明孔隙表面越粗糙和/或结构越复杂越有利于甲烷吸附。这与分子模拟的结论一致，孔隙粗糙表面与复杂的结构不仅增加了孔隙比表面积，还导致势能重叠，增加单位表面吸附能力(Zhan等，2024)。

结合干酪根孔隙结构演化的结果(图9)，可以认为，对于不同成熟度的干酪根，微孔对甲烷吸附的控制作用的本质可归因于干酪根结构的演变，这是因为微孔主要受控于干酪根的结构。而对于介孔和宏孔，如前所述成熟度并非唯一的制约因素，还可能受其他多方面因素的影响，其对甲烷吸附的影响机制会更为复杂，针对不同的页岩储层，需要开展综合性研究。

综上所述，干酪根分子结构、孔隙结构与甲烷吸附性能三者的演化，不仅呈现出显著的阶段性，更存在明确的协同关系。图12为三者协同演化的概念模型。在成熟度增加的驱动下，干酪根分子结构从非晶态无序碳，经二维有序石墨微晶的过渡，最终演化为结晶三维有序石墨，这一过程可划分为碳化、前石墨化及半石墨-石墨化三个阶段。正是这一结构演变机制，主导了其孔隙(尤其是微孔)结构的演化，从而控制了甲烷的吸附性能。具体而言，石墨化过程决定了微孔的发育，从而直接影响吸附能力。需要指出的是，本研究的干酪根来自下寒武统页岩，干酪根类型为I–IIa型，该演化模型虽可作为海相干酪根的范式，但是否适用于其他类型的干酪根，尚需进一步研究。

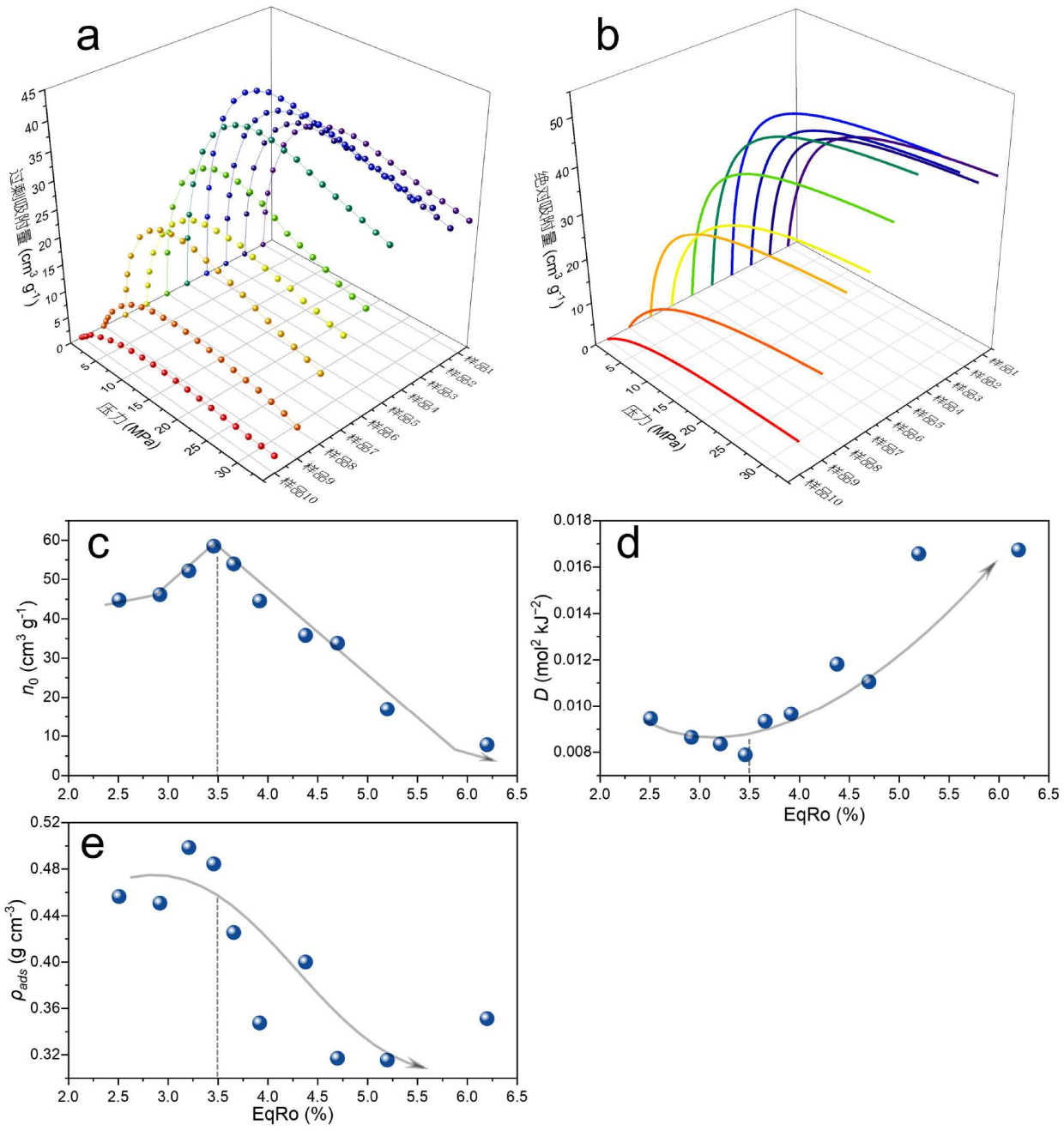

图 10　干酪根样品CH_4过剩吸附量曲线以及基于SDR模型计算的绝对吸附量曲线与吸附参数随成熟度的演化。(a) CH_4过剩吸附量曲线；(b) CH_4的绝对吸附量曲线；(c) 最大绝对吸附量n_0与EqRo的关系；(d) 吸附参数D与EqRo的关系；(e) 吸附相密度ρ_{ads}与EqRo的关系

3.5　对页岩气资源潜力和CO_2/H_2储集能力的意义

本研究揭示了成熟度3.5%EqRo是干酪根结构演化的一个重要节点，它代表干酪根石墨化的起始点，同时微孔开始减少、吸附能力降低。过成熟海相页岩气储层分布广泛，例如北美地区的Utica shales，Haynesville shale与Marcellus shale以及中国南方地区的龙马溪组页岩和下寒武统页岩，当这些页岩层系的成熟度过高时，页岩的含气量或产气量显著下降(Cardott，2012；Xiao等，2015；赵文智等，2016)。目前的解释是与成熟度过高(EqRo>3.5%)导致有机质碳化或石墨化并引起孔隙塌陷或恶化有关(王玉满等，2018；Li A等，2022；Xue等，2022；Huang等，2024；Li等，2025；Xie等，2025)。本研究从干酪根结构、孔隙特性及吸附能力三者演化的耦合关系论证了有机质石墨化过程中微孔减少直至消亡的

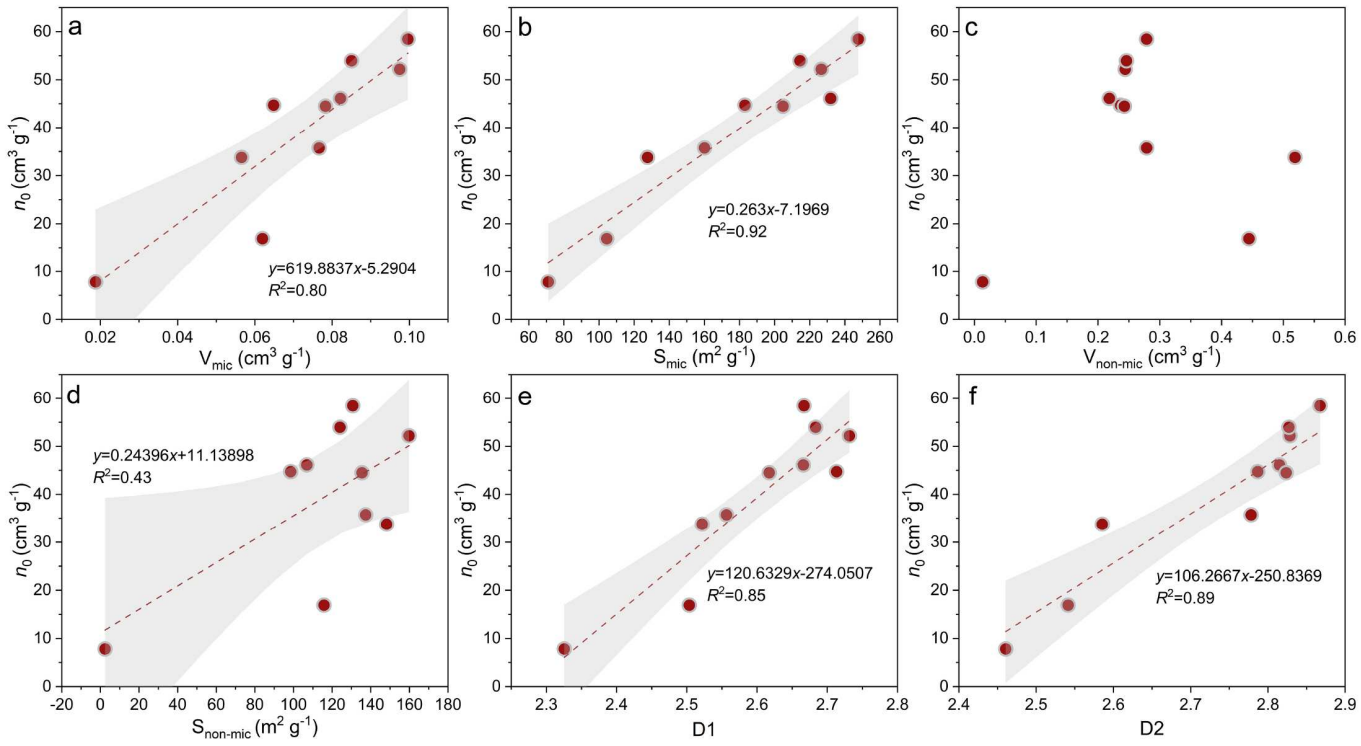

图 11 干酪根样品甲烷最大绝对吸附量n_0与孔隙结构参数的关系

机制，从而降低吸附性能，同时也注意到石墨化作用对介孔和宏孔的影响相对较弱，这是因为介孔和大孔的形成与演化发育还受其他地质因素的影响，这也解释了一些很高成熟度页岩中仍能观察到有机孔隙(汪凯明，2021)，并有一定的孔隙度的现象(程鹏和肖贤明，2013)。此外，即使演化到4.5%EqRo时，干酪根的比表面积下降幅度没有超过50%(图8a)，其对CH_4吸附能力仍不弱于一些成熟度较低的高产页岩气储层(Zhang等，2012；Gasparik等，2014)。勘探开发数据表明，具开发潜力的页岩气气储层的成熟度一般不到3.5%Ro(EqRo)(Cardott，2012；赵文智等，2016；马新华和谢军，2018；邹才能等，2021；雍锐等，2024；Zou等，2024；郭旭升等，2025)，因此石墨化可能不是造成过高成熟页岩含气量低的唯一原因，还需要考虑其他因素的共同作用。尽管如此，成熟度超过3.5%EqRo仍然会导致页岩气的勘探风险。

另一方面，页岩储层被认为是地下CO_2和H_2储集的理想位置(Alafnan，2025)，页岩中干酪根的孔隙结构对CO_2以及H_2吸附具有贡献，即使这些气体与CH_4在干酪根孔隙内的吸附行为有差异，但本质上仍然受控于干酪根结构的演变(Liang等，2025)。不同成熟度干酪根对CO_2和CH_4吸附的分子模拟表明，在成熟度低于3.5%EqRo的条件下，它们的吸附量随成熟度的增加而增加(Glatz等，2022；Wei等，2024)，与本研究碳化阶段干酪根对甲烷吸附能力的演化趋势一致。虽然他们所用干酪根的成熟度未达到干酪根结构转化的成熟度节点，但可以预见，在>3.5%EqRo阶段，随着有机质结构的转化和孔隙的恶化，页岩对CO_2以及H_2的吸附容量也会显著下降。此外，由于干酪根孔隙表面变得更均一，会降低CO_2和H_2在干酪根内的吸附稳定性，增加泄漏的风险。因此，页岩储层应用于CO_2和H_2储集时，同样需要考虑成熟度的影响，成熟度超过3.5%EqRo会增加风险，当然这一推断仍需要吸附实验验证。

4 结论

通过对中国南方下寒武统过成熟海相页岩干酪根结构演变及其对孔隙特性与甲烷吸附性能的影响与机制研究，主要取得如下认识与结论：

(1)干酪根结构演化经历了碳化(<3.5%EqRo)、前石墨化(3.5%–4.5%EqRo)与半石墨-石墨化(>4.5%)三个阶段。在碳化阶段，以芳构化和缩聚反应为主导，主要形成无序的无定形碳及局部的BSUs结构。前石墨化阶段为无序碳向二维有序的微晶石墨(涡层结构)转化的过渡，在半石墨-石墨化阶段，芳香片层的堆叠秩序显著增强，并逐渐演化为具有长程三维有序的石墨晶体。

(2)干酪根的孔隙演化同样呈现阶段性并受石墨化作

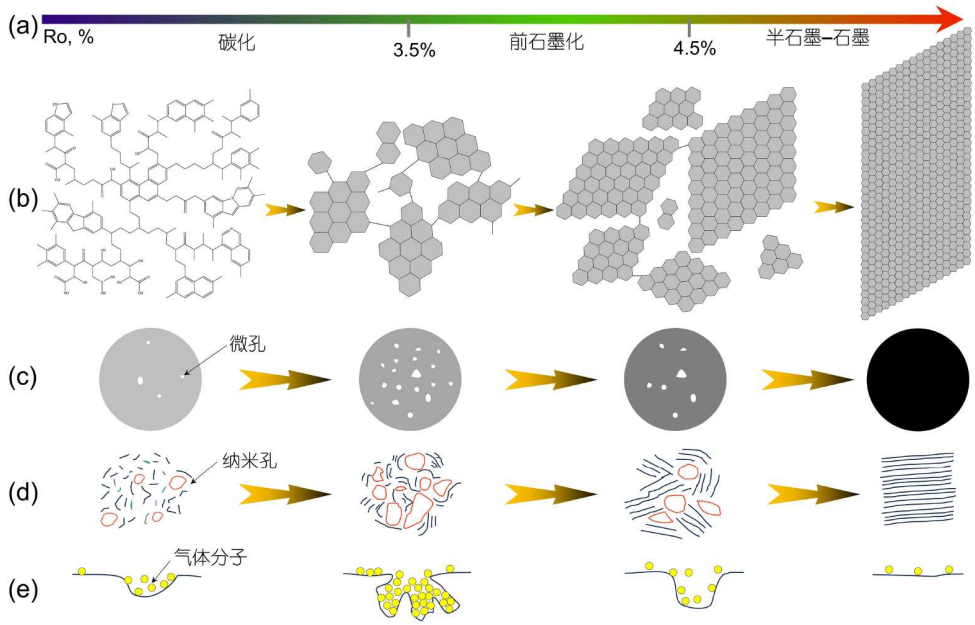

图 12　干酪根石墨化过程中的微观结构、孔隙结构与吸附性能演化的综合模式。(a) 海相干酪根石墨化过程中的成熟度节点；(b) 微观结构演化模式，修改自Shi等(2024)；(c、d) 孔隙演化模式；(e) 气体吸附特征演化模式

用的控制。从碳化到前石墨化阶段，干酪根的微孔由增到减，在进入半石墨-石墨化阶段微孔消失，演变为表面均一的石墨晶间宏孔。此外，石墨化作用减弱了孔隙的非均质性。干酪根的上述石墨化过程导致其甲烷吸附能力大幅度降低，并明显减弱了孔隙表面对甲烷的亲和力。在机制上，干酪根结构的演变主导了孔隙(尤其是微孔)结构的变化，从而控制了甲烷的吸附性能。

(3)海相干酪根与煤的石墨化过程有所不同，其具有较低成熟度阈值，在前石墨化阶段先以芳香结构的侧向连接和生长为主，形成长且无序的揉皱层结构，而垂向堆叠发生在半石墨-石墨阶段。这应与干酪根相较于煤含有更多的H和/或S、脂肪族结构以及介孔更为发育有关。同时也暗示不同类型有机质的石墨化过程存在差异，煤的石墨化机理不能直接套用于海相干酪根。

本研究上述结果表明，3.5%与4.5%EqRo是干酪根储集性能变化的两个成熟度节点，成熟度超过3.5%，微孔减少，孔隙表面粗糙度降低，吸附能力降低，成熟度超过4.5%，微孔几近消失。因此对于成熟度超过3.5%EqRo的页岩储层，页岩气勘探需要重点考虑储集能力降低带来的风险，CO_2/H_2地下储集同样需要谨慎。

致谢　感谢Bernhard Martin KROOSS教授对本文内容的有益探讨，以及责任编委和两位匿名审稿人提出的建设性意见，显著提升了本文的质量。同时感谢汪昱辉博士提供NIST SRM 640 g标准样品。

参考文献

曹代勇, 魏迎春, 李阳, 等. 2021. 煤系石墨鉴别指标厘定及分类分级体系构建. 煤炭学报, 46: 1833–1846
曹涛涛, 宋之光, 王思波, 等. 2015. 不同页岩及干酪根比表面积和孔隙结构的比较研究. 中国科学: 地球科学, 45: 139–151
程鹏, 肖贤明. 2013. 很高成熟度富有机质页岩的含气性问题. 煤炭学报, 38: 737–741
郭旭升, 王濡岳, 申宝剑, 等. 2025. 中国页岩气地质特征、资源潜力与发展方向. 石油勘探与开发, 52: 15–28
冷济高, 龚大建, 李飞, 等. 2016. 黔东北地区牛蹄塘组页岩气勘探前景分析. 地学前缘, 2: 29–38
刘景. 2024. 过成熟海相页岩有机质微石墨化演变机制及其对页岩气赋存的制约. 博士学位论文. 北京: 中国矿业大学, 1–148
刘钦甫, 袁亮, 李阔, 等. 2018. 不同变质程度煤系石墨结构特征. 地球科学, 43: 1663–1669
马新华, 谢军. 2018. 川南地区页岩气勘探开发进展及发展前景. 石油勘探与开发, 45: 161–169
汪凯明. 2021. 下扬子皖南地区下寒武统页岩气地质特征及成藏控制因素. 中国石油勘探, 26: 83–99
王茂林, 肖贤明, 魏强, 等. 2015. 页岩中固体沥青拉曼光谱参数作为成熟度指标的意义. 天然气地球科学, 9: 1712–1718
王绍清, 王小令, 沙吉顿, 等. 2022. 煤石墨化: 结构和差异性演化. 煤炭学报, 47: 4300–4312
王玉满, 李新景, 陈波, 等. 2018. 海相页岩有机质炭化的热成熟度下限及勘探风险. 石油勘探与开发, 45: 385–395
肖贤明, 周秦, 程鹏, 等. 2020. 高-过成熟海相页岩中矿物-有机质复合体(MOA)的显微激光拉曼光谱特征作为成熟度指标的意义. 中国科学: 地球科学, 50: 1228–1241
薛子鑫, 姜振学, 郝绵柱, 等. 2022. 川南深层页岩有机质石墨化对储层孔隙的控制作用. 中南大学学报(自然科学版), 53: 3532–3544
雍锐, 吴建发, 吴伟, 等. 2024. 四川盆地寒武系筇竹寺组页岩气勘探发现及其意义. 石油学报, 2024, 45: 1309–1323
张琴, 赵群, 罗超, 等. 2022. 有机质石墨化及其对页岩气储层的影响——

以四川盆地南部海相页岩为例. 天然气工业, 42: 25–36
赵文智, 李建忠, 杨涛, 等. 2016. 中国南方海相页岩气成藏差异性比较与意义. 石油勘探与开发, 43: 499–510
赵文智, 胡素云, 侯连华, 等. 2020. 中国陆相页岩油类型、资源潜力及与致密油的边界. 石油勘探与开发, 47: 1–10
郑辙, 田连弟. 1990. 煤基石墨的高分辨电子显微象的研究. 电子显微学报, 3: 237
邹才能, 杨智, 孙莎莎, 等. 2020. “进源找油”: 论四川盆地页岩油气. 中国科学: 地球科学, 50: 903–920
邹才能, 赵群, 丛连铸, 等. 2021. 中国页岩气开发进展、潜力及前景. 天然气工业, 41: 1–14
左兆喜, 曹剑, 胡文瑄, 等. 2022. 高演化有机质的芳烃成熟度表征: 基于焦沥青反射率和拉曼参数的优选. 中国科学: 地球科学, 52: 2454–2478
Acholla F V, Orr W L. 1993. Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: The chromous chloride method. Energy Fuels, 7: 406–410
Alafnan S. 2025. Desorption hysteresis in organic-rich formations: Implications for long-term carbon dioxide sequestration and hydrogen recovery factor. Fuel, 382: 133780
Allwood A C, Walter M R, Marshall C P. 2006. Raman spectroscopy reveals thermal palaeoenvironments of c.3.5 billion-year-old organic matter. Vibal Spectr, 41: 190–197
Avnir D, Jaroniec M. 1989. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials. Langmuir, 5: 1431–1433
Bernard S, Wirth R, Schreiber A, et al. 2012. Formation of nanoporous pyrobitumen residues during maturation of the Barnett Shale (Fort Worth Basin). Int J Coal Geol, 103: 3–11
Beyssac O, Goffé B, Petitet J P, et al. 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. Spectrochim Acta A-Mol Biomol Spectr, 59: 2267–2276
Biesinger M C. 2022. Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review. Appl Surf Sci, 597: 153681
Bonijoly M, Oberlin M, Oberlin A. 1982. A possible mechanism for natural graphite formation. Int J Coal Geol, 1: 283–312
Bonnamy S, Oberlin A. 1982. Heat-treatment of two heavy petroleum products containing vanadium and nickel. Carbon, 20: 499–504
Buseck P R, Huang B J. 1985. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. Geochim Cosmochim Acta, 49: 2003–2016
Buseck P R, Beyssac O. 2014. From organic matter to graphite: Graphitization. Elements, 10: 421–426
Bustin R M, Ross J V, Rouzaud J N. 1995. Mechanisms of graphite formation from kerogen: Experimental evidence. Int J Coal Geol, 28: 1–36
Cardott B J. 2012. Thermal maturity of Woodford Shale gas and oil plays, Oklahoma, USA. Int J Coal Geol, 103: 109–119
Chen H, Wang S, Tang Y, et al. 2021. Aromatic cluster and graphite-like structure distinguished by HRTEM in thermally altered coal and their genesis. Fuel, 292: 120373
Chen L, Zhong H, Hu R, et al. 2012. Paleoceanographic indicators for early Cambrian black shales from the Yangtze Platform, South China: Evidence from biomarkers and carbon isotopes. Acta Geologica Sin (Eng), 86: 1143–1153
Curtis M E, Cardott B J, Sondergeld C H, et al. 2012. Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity. Int J Coal Geol, 103: 26–31
Darmstadt H, Roy C. 2003. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks. Carbon, 41: 2662–2665
Donadelli J A, Pineda J, Comerio M, et al. 2023. Natural and laboratory-induced maturation of kerogen from the Vaca Muerta Formation: A comparison study. Org Geochem, 185: 104690
Emmerich F G. 1995. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. Carbon, 33: 1709–1715
Estrade-Szwarckopf H. 2004. XPS photoemission in carbonaceous materials: A “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak. Carbon, 42: 1713–1721
Fan Q, Cheng P, Gai H, et al. 2024. Effects of post-oil bitumen on the nanopore development of shales: New insights from a stepwise thermal simulation experiment on small shale plug samples. Mar Pet Geol, 168: 107038
Feng Y, Xiao X, Wang E Z, et al. 2023a. Gas storage in shale pore system: A review of the mechanism, control and assessment. Pet Sci, 20: 2605–2636
Feng Y, Xiao X, Gao P, et al. 2023b. Restoration of sedimentary environment and geochemical features of deep marine Longmaxi shale and its significance for shale gas: A case study of the Dingshan area in the Sichuan Basin, South China. Mar Pet Geol, 151: 106186
Ferralis N, Matys E D, Knoll A H, et al. 2016. Rapid, direct and non-destructive assessment of fossil organic matter via microRaman spectroscopy. Carbon, 108: 440–449
Ferrari A C. 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Commun, 143: 47–57
Ferrari A C, Robertson J. 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys Rev B, 61: 14095–14107
Fitzer E, Weisenburger S. 1976. Evidence of catalytic effect of sulphur on graphitization between 1400 and 2000 °C. Carbon, 14: 195–198
Franklin R E. 1951. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci, 209: 196–218
Gao P, Li S, Lash G G, et al. 2021. Stratigraphic framework, redox history, and organic matter accumulation of an Early Cambrian intraplatform basin on the Yangtze Platform, South China. Mar Pet Geol, 130: 105095
Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, et al. 2014. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales. Int J Coal Geol, 123: 34–51
Glatz G, Alafnan S, Gholami R, et al. 2022. Effect of kerogen maturity on the adsorption capacity of CO_2 and CH_4: A molecular investigation. Fuel, 327: 125188
Goma J, Oberlin M. 1980. Graphitization of thin carbon films. Thin Solid Films, 65: 221–232
Gonciaruk A, Hall M R, Fay M W, et al. 2021. Kerogen nanoscale structure and CO_2 adsorption in shale micropores. Sci Rep, 11: 3920
González D, Montes-Morán M A, Garcia A B. 2003. Graphite materials prepared from an anthracite: A structural characterization. Energy Fuels, 17: 1324–1329
González D, Montes-Morán M A, Suárez-Ruiz I, et al. 2004. Structural characterization of graphite materials prepared from anthracites of different characteristics: A comparative analysis. Energy Fuels, 18: 365–370
González D, Montes-Morán M A, Garcia A B. 2005. Influence of inherent coal mineral matter on the structural characteristics of graphite materials prepared from anthracites. Energy Fuels, 19: 263–269
Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, et al. 2019. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. Earth-Sci Rev, 198: 102936
Hou D, Qiu X, Gong F, et al. 2023. Characterization of kerogen molecular structure and its effect on methane adsorption behavior: A comparative study on outcrop and core samples from Longmaxi shale. Chem Eng J, 466: 143293
Hou Y, Zhang K, Wang F, et al. 2019. Structural evolution of organic matter and implications for graphitization in over-mature marine shales, south

China. Mar Pet Geol, 109: 304–316
Hou Y, Yu R, Li J, et al. 2024. Molecular structure characterization of kerogen in contact metamorphic shales: Insights into the effect of graphitization on organic matter pores. AAPG Bull, 108: 633–662
Huang L, Yan J, Liao M, et al. 2024. Comparison and significance between low- and normal-resistivity shales of Wufeng-Longmaxi Formation in Changning Area, Southern Sichuan Basin. Energy Fuels, 38: 14324–14333
Ibrahimov R A, Bissada K K A. 2010. Comparative analysis and geological significance of kerogen isolated using open-system (palynological) versus chemically and volumetrically conservative closed-system methods. Org Geochem, 41: 800–811
Iwashita N, Park C R, Fujimoto H, et al. 2004. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. Carbon, 42: 701–714
Jia T F, Zhang S, Tang S, et al. 2024. Re-cognition of adsorption phase density and adsorption phase volume: Insights from methane adsorption behavior. Chem Eng J, 486: 150296
Koch J, Günther M. 1995. Relationship between random and maximum vitrinite reflectance. Fuel, 74: 1687–1691
Kwiecińska B, Petersen H I. 2004. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. Int J Coal Geol, 57: 99–116
Li A, Su S, Li X, et al. 2022. Effects of organic matter graphitization on shale gas accumulation in the lower Paleozoic Longmaxi Formation from the Changning area, Southern Sichuan Basin. Lithosphere, 2022 (Special 12): 7102509
Li G, Wang G, Xiong W, et al. 2025. Lower Cambrian shale gas in Southern China: A review of distribution, geochemical characteristics, and its genesis mechanism. ACS Omega, 10: 51848–51868
Li H, Zhang H, Li K, et al. 2020. Catalytic graphitization of coke carbon by iron: Understanding the evolution of carbon structure, morphology and lattice fringes. Fuel, 279: 118531
Li J, Qin Y, Chen Y, et al. 2021. Differential graphitization of organic matter in coal: Some new understandings from reflectance evolution of meta-anthracite macerals. Int J Coal Geol, 240: 103747
Li J, Qin Y, Chen Y, et al. 2022. HRTEM observation of morphological and structural evolution of aromatic fringes during the transition from coal to graphite. Carbon, 187: 133–144
Li J, Qin Y, Chen Y, et al. 2023. Structural characteristics and evolution of meta-anthracite to coaly graphite: A quantitative investigation using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and high-resolution transmission electron microscopy. Fuel, 333: 126334
Li J, Qin Y, Shen J, et al. 2024. Evolution of carbon nanostructures during coal graphitization: Insights from X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy. Energy, 290: 130316
Li K, Rimmer S M, Liu Q. 2018. Geochemical and petrographic analysis of graphitized coals from Central Hunan, China. Int J Coal Geol, 195: 267–279
Li S, Zhu Y, He R. 2024. Mechanistic analysis of chemical structure evolution for coals under igneous intrusion. Fuel, 357: 130055
Li Y, Wang S, Xia J, et al. 2022. Geochemical characteristics and their marine environmental and organic source implications for the lower Cambrian shales in Guizhou Province, South China. Lithosphere, 2022 (Special 9): 5210610
Liang Z, Jiang Z, Xue Z, et al. 2024a. Molecular structure and evolution mechanism of shale kerogen: Insights from thermal simulation and spectroscopic analysis. J Anal Appl Pyrolysis, 181: 106648
Liang Z, Jiang Z, Xue Z, et al. 2024b. Experimental investigation of kerogen structure and heterogeneity during pyrolysis. Geoenergy Sci Eng, 242: 213222
Liang Z, Jiang Z, Li Z, et al. 2025. Influence of organic matter carbonization on pore structure and CO_2/CH_4 adsorption in marine kerogen: Insights from experimental observations and molecular simulation. Fuel, 387: 134205
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 Y, Liu S, Zhang R, et al. 2021. The molecular model of Marcellus shale kerogen: Experimental characterization and structure reconstruction. Int J Coal Geol, 246: 103833
Liu Y, Xie S, Feng G, et al. 2024. Evolution of kerogen structure during the carbonization stage. Org Geochem, 190: 104743
Liu Z, Cao D, Chen G, et al. 2024. Contrasting graphitization differences between vitrinite and inertinite based on high-temperature and high-pressure experiments. Fuel, 362: 130796
Lu L, Sahajwalla V, Kong C, et al. 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. Carbon, 39: 1821–1833
Luque F J, Pasteris J D, Wopenka B, et al. 1998. Natural fluid-deposited graphite; mineralogical characteristics and mechanisms of formation. Am J Sci, 298: 471–498
Mathews J P, Sharma A. 2012. The structural alignment of coal and the analogous case of Argonne Upper Freeport coal. Fuel, 95: 19–24
Mendhe V A, Mishra S, Varma A K, et al. 2018. Geochemical and petrophysical characteristics of Permian shale gas reservoirs of Raniganj Basin, West Bengal, India. Int J Coal Geol, 188: 1–24
Meng G, Li T, Gai H, et al. 2022. Pore characteristics and gas preservation of the Lower Cambrian shale in a strongly deformed Zone, Northern Chongqing, China. Energies, 15: 2956
Meng G, Gai H, Yang X, et al. 2024. Occurrence and maturation transformation of organic and inorganic nitrogen in the Lower Cambrian shelf-slope facies shale: Implications for overmature N_2-rich shale reservoirs in Southern China. Mar Pet Geol, 168: 107011
Meng G, Gai H, Wu Y, et al. 2026. Nitrate reduction of dissolved organic carbon exported by episodic upwelling: A novel explanation for negative carbon isotope excursions during the Ediacaran-Cambrian transition. Glob Planet Change, 256: 105146
Meng K, Zhang T, Shao D, et al. 2024. Assessment of thermal maturity in Lower Cambrian organic-rich shale in south China using integrated optical reflectance and Raman spectroscopy of pyrobitumen. Mar Pet Geol, 160: 106609
Milliken K L, Rudnicki M, Awwiller D N, et al. 2013. Organic matter-hosted pore system, Marcellus Formation (Devonian), Pennsylvania. AAPG Bull, 97: 177–200
Nakamura Y, Yoshino T, Satish-Kumar M. 2017. An experimental kinetic study on the structural evolution of natural carbonaceous material to graphite. Am Miner, 102: 135–148
Nakamura Y, Yoshino T, Satish-Kumar M. 2020. Pressure dependence of graphitization: Implications for rapid recrystallization of carbonaceous material in a subduction zone. Contrib Miner Petrol, 175: 32
Niekerk D V, Mathews J P. 2010. Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals. Fuel, 89: 73–82
Oberlin A. 1984. Carbonization and graphitization. Carbon, 22: 521–541
Pfeifer P, Avnir D. 1983. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. J Chem Phys, 79: 3558–3565
Qiao P, Ju Y, Yu K, et al. 2022. Nanoscale quantitative characterization of microstructure evolution of partly graphitized high rank coal: Evidence from AFM and HRTEM. Fuel, 324: 124802
Qin Y, Peng P, Yu C, et al. 2004. The role of sulfur in the pyrolysis of kerogen. Chin Sci Bull, 49: 10–18
Qiu N, Liu W, Fu X, et al. 2021. Maturity evolution of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation shale of the Sichuan Basin. Mar Pet Geol, 128:

105061
Rantitsch G, Lämmerer W, Fisslthaler E, et al. 2016. On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy. Int J Coal Geol, 159: 48–56
Raza A, Glatz G, Alafnan S, et al. 2023. Depleted shale gas formations as naturally-occurring storage compartments for hydrogen: A molecular-level assessment. Fuel, 334: 126695
Rexer T F T, Benham M J, Aplin A C, et al. 2013. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions. Energy Fuels, 27: 3099–3109
Rodrigues S, Marques M, Suárez-Ruiz I, et al. 2013. Microstructural investigations of natural and synthetic graphites and semi-graphites. Int J Coal Geol, 111: 67–79
Romero-Sarmiento M F, Rouzaud J N, Bernard S, et al. 2014. Evolution of Barnett Shale organic carbon structure and nanostructure with increasing maturation. Org Geochem, 71: 7–16
Ross D J K, Marc Bustin R. 2009. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. Mar Pet Geol, 26: 916–927
Schito A, Muirhead D K, Parnell J. 2023. Towards a kerogen-to-graphite kinetic model by means of Raman spectroscopy. Earth-Sci Rev, 237: 104292
Schoenherr J, Littke R, Urai J L, et al. 2007. Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. Org Geochem, 38: 1293–1318
Schuepfer D B, Badaczewski F, Guerra-Castro J M, et al. 2020. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. Carbon, 161: 359–372
Shi K, Chen J, Pang X, et al. 2024. Average molecular structure model of shale kerogen: Experimental characterization, structural reconstruction, and pyrolysis analysis. Fuel, 355: 129474
Sing K S W. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure Appl Chem, 57: 603–619
Song J, Hackley P C, Sanders M M, et al. 2023. Thermal evolution of graptolite and solid bitumen properties at high maturity under natural and artificial conditions. Int J Coal Geol, 273: 104269
Su C, Liu Y, Yang Y, 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
Suárez-Ruiz I, Juliao T, Rodrigues S, et al. 2020. Optical parameters and microstructural properties of Solid Bitumens of high reflectance (Impsonites). Reflections on their use as an indicator of organic maturity. Int J Coal Geol, 229: 103570
Takagi H, Maruyama K, Yoshizawa N, et al. 2004. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. Fuel, 83: 2427–2433
Taylor G H, Teichmüller M, Davis A, et al. 1998. Organic Petrology. Berlin: Gebrüder Borntraeger
Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl Chem, 87: 1051–1069
Tissot B P, Welte D H. 1984. Formation of Gas. In: Tissot B P, Welte D H, eds. Petroleum Formation and Occurrence. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 199–214
Tuinstra F, Koenig J L. 1970. Raman spectrum of graphite. J Chem Phys, 53: 1126–1130
van Attekum P M T M, Wertheim G K. 1979. Excitonic effects in core-hole screening. Phys Rev Lett, 43: 1896–1898
Vandenbroucke M, Largeau C. 2007. Kerogen origin, evolution and structure. Org Geochem, 38: 719–833
Vander Wal R L, Tomasek A J, King J D. 2005. A method for structural characterization of the range of cylindrical nanocarbons: Nanotubes to nanofibers. Carbon, 43: 2918–2930
Wang C, Zhao Y, Wu R, et al. 2024. Shale reservoir storage of hydrogen: Adsorption and diffusion on shale. Fuel, 357: 129919
Wang D, Hu H, Wang T, et al. 2024. Difference between of coal and shale pore structural characters based on gas adsorption experiment and multifractal analysis. Fuel, 371: 132044
Wang L, Cao D, Peng Y, et al. 2019. Strain-induced graphitization mechanism of coal-based graphite from Lutang, Hunan Province, China. Minerals, 9: 617
Wang Y, Zhu Y, Liu S, et al. 2016. Pore characterization and its impact on methane adsorption capacity for organic-rich marine shales. Fuel, 181: 227–237
Wang Y, Zhang T, Zhu Y, et al. 2025. Evolution of the molecular structure of kerogen in high to overmatured shale and its micropore response mechanism. Fuel, 393: 134981
Wang Y H, Yao S. 2023. Effect of pressure on the evolution of vitrinite graphitized mesophases: An experimental study on anthracite under high temperature and pressure. Int J Coal Geol, 267: 104187
Wang Y H, Yao S, Cao J, et al. 2025. Graphitization of hydrogen-rich organic matter under high temperature and pressure. Am Miner, doi: 10.2138/am-2025-9883
Wei S, Duan Y, Wei M, et al. 2024. Molecular simulation to understand the effect of methane concentration and moisture contents on hydrogen adsorption in kerogens. Int J Hydrogen Energy, 83: 1251–1262
White C M, Smith D H, Jones K L, et al. 2005. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery—A review. Energy Fuels, 19: 659–724
Xiao X M, Wei Q, Gai H F, et al. 2015. Main controlling factors and enrichment area evaluation of shale gas of the Lower Paleozoic marine strata in south China. Pet Sci, 12: 573–586
Xie W D, Fu X F, Wang H X, et al. 2025. Thermal maturity effect on the microscopic pore structure and gas adsorption capacity of shale gas reservoirs: A review. Pet Sci, 22: 3967–3990
Xue Z, Jiang Z, 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
Yao Y, Liu D, Tang D, et al. 2008. Fractal characterization of adsorption-pores of coals from North China: An investigation on CH_4 adsorption capacity of coals. Int J Coal Geol, 73: 27–42
Zhan S, Bao J, Ning S, et al. 2024. Effect of surface roughness on methane adsorption in shale organic nanopores from the perspective of molecular simulations. Chem Eng J, 498: 155322
Zhang C, Yao Y, Elsworth D, et al. 2021. Microstructure characterization of kerogen in mature shale: Molecular investigation of micropore development. J Nat Gas Sci Eng, 95: 104239
Zhang C, Yao Y, Dong Y. 2022. Heterogeneous development of micro- and meso-pores in shale kerogen: New insights from chemical structure analysis. J Nat Gas Sci Eng, 102: 104552
Zhang M, Yang Y, Pan B, et al. 2024. Molecular simulation on H_2 adsorption in nanopores and effects of cushion gas: Implications for underground hydrogen storage in shale reservoirs. Fuel, 361: 130621
Zhang P, Fan J, Wang Y, et al. 2024. Insights into the role of defects on the Raman spectroscopy of carbon nanotube and biomass-derived carbon. Carbon, 222: 118998
Zhang S, Liu Q, Zhang H, et al. 2020. Structural order evaluation and structural evolution of coal derived natural graphite during graphitization. Carbon, 157: 714–723
Zhang S, Song B, Cao C, et al. 2021. Structural evolution of high-rank coals during coalification and graphitization: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and reactive force field molecular dynamics simulation study. Energy Fuels,

35: 2087–2097
Zhang T, Ellis G S, Ruppel S C, et al. 2012. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems. Org Geochem, 47: 120–131
Zhao Y, 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
Zhong Q, Mao Q, Zhang L, et al. 2018. Structural features of Qingdao petroleum coke from HRTEM lattice fringes: Distributions of length, orientation, stacking, curvature, and a large-scale image-guided 3D atomistic representation. Carbon, 129: 790–802
Zhou Q, Xiao X, Pan L, et al. 2014. The relationship between micro-Raman spectral parameters and reflectance of solid bitumen. Int J Coal Geol, 121: 19–25
Zou C, Zhao Z, Pan S, et al. 2024. Unveiling the oldest industrial shale gas reservoir: Insights for the enrichment pattern and exploration direction of lower Cambrian shale gas in the Sichuan Basin. Engineering, 42: 278–294

（责任编委：谢树成）