

# 干酪根分子结构在低熟阶段的演化特征： 基于红外光谱分析

郭隽虹<sup>1,2</sup>, 邹艳荣<sup>1\*</sup>, 颜永何<sup>1,2</sup>, 屈振亚<sup>1,2</sup>,  
王晓锋<sup>3</sup>, 蔡玉兰<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气中心, 甘肃 兰州 620100)

**摘要:** 为研究低熟气形成过程中大分子结构的变化情况, 对吐哈盆地侏罗系八道湾组的煤与碳质泥岩干酪根在不同升温速率下进行了热解实验, 借助于红外光谱分析, 研究了不同热模拟温度下干酪根结构的特征与变化。结果表明, 随热演化的进行, 煤与碳质泥岩干酪根的芳香结构不断缩合, 含氧官能团不断脱落, 碳质泥岩干酪根中的脂肪族类有所降低。吐哈盆地低熟气主要来源于煤与碳质泥岩干酪根中的含氧官能团——羧基与甲氧基, 以及碳质泥岩干酪根上的脂肪族。从干酪根结构上揭示了低熟气主要来源于 III 型有机质的原因。

**关键词:** 低熟气; 热解实验; 大分子结构; 含氧官能团; 吐哈盆地

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)05-0529-09

## Evolutional characteristics of the kerogen molecular structure during the low-mature stage: An infrared spectra analysis

GUO Juan-hong<sup>1,2</sup>, ZOU Yan-rong<sup>1\*</sup>, YAN Yong-he<sup>1,2</sup>, QU Zhen-ya<sup>1,2</sup>,  
WANG Xiao-feng<sup>3</sup>, CAI Yu-lan<sup>1</sup> and PENG Ping-an<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Lanzhou Center for Oil and Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 620100, China

**Abstract:** To study the kerogen macromolecular structure changes during the formation of low-mature gas, the pyrolysis experiments of the kerogens from the Jurassic coal and carbonaceous mudstone of the Badaowan Formation in the Turpan-Hami Basin at different heating rates and the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis of the simulated residuals at different heating temperatures were carried out. The results show that as temperature increases, the aromatic structures gradually experience a condensation process while the oxygenic functional groups on the aromatics are gradually cracked out, and the small molecule aliphatic hydrocarbons of the carbonaceous mudstone kerogen are a little reduced. The low-mature gas in the Turpan-Hami Basin is mainly derived from the oxygenic functional groups on the aromatics—carboxylic and methoxy, and from the short aliphatic chains of the carbonaceous mudstone kerogen. The reason why the low-mature gas is mainly generated from type III kerogen is revealed from the perspective of kerogen structure in this paper.

**Key words:** low-mature gas; pyrolysis; macromolecular structure; oxygenic functional groups; Turpan-Hami Basin

收稿日期(Received): 2013-08-20; 改回日期(Revised): 2013-10-15; 接受日期(Accepted): 2014-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(41173054)

作者简介: 郭隽虹(1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: juanhongguo@gmail.com

\* 通讯作者(Corresponding author): ZOU Yan-rong, E-mail: zouyr@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290187

GUO Juan-hong et al.: The kerogen molecular structure during the low-mature stage

## 0 引言

低熟气,即生物热催化过渡带气,是20世纪80年代末,在总结中国陆相沉积盆地天然气成因体系和地球化学特征研究基础上提出的一种新的天然气成因类型和天然气勘探领域<sup>[1]</sup>。低熟气属于非常规天然气,在世界天然气已探明储量中占有15%~20%的份额。低熟气理论将过去被视为非有效烃源岩产生的烃类气体纳入了天然气资源之中,在理论上突破了传统的干酪根晚期成烃的概念,证明了位于生物作用带和热解作用带之间(即生物-热催化过渡带)的烃源岩——过去认为不能形成规模性、具工业价值天然气的层段,可以有具工业价值天然气的生成与聚集<sup>[2-3]</sup>。低熟气理论的提出,丰富了天然气形成和成藏理论,因低熟气具有分布广、埋藏浅、勘探投资少和见效快等特点,对天然气勘探与开发更具实际意义。

目前,低熟气的判识指标已从成熟度、地温、埋藏深度以及同位素特征等方面进行过研究,其烃源岩镜质组反射率 $R^0$ 主体在0.4%~0.8%范围,下限与上限可分别延伸至0.3%~0.4%及0.8%~1.0%,地温约46~96℃,深度在1500~2500 m层段, $\delta^{13}C_1$ 值为-60‰~-45‰<sup>[2-6]</sup>;同时,对于低熟气的评价方法也有所研究<sup>[7-9]</sup>。但关于干酪根大分子结构的变化对低熟天然气生成的贡献方面了解甚少。本文选取吐哈盆地艾试1井早侏罗世八道湾组的煤与碳质泥岩作为研究对象,拟对不同温度下热解的煤和碳质泥岩残余干酪根大分子演化进行比较分析,希望能为吐哈盆地低熟气的生烃母质问题提供一些新的证据。

红外光谱早在20世纪50年代就已被用来确定有机质的结构,但直到80年代,傅里叶变换红外光谱法(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)的发展提高了测试的信噪比和探测极限,才得以真正应用于煤和干酪根的化学成分与结构的研究<sup>[10-11]</sup>。

FTIR是一种灵敏而有效的技术,目前已被广泛用来研究煤、显微组分及干酪根的化学结构,确定有机质的成熟度,划分干酪根的类型,以及评价油气源岩生油气的潜力等<sup>[10,12-17]</sup>。本文利用FTIR对不同热解温度下的干酪根进行了红外光谱分析,讨论了低熟气生成机理。为了便于直观比较低熟演化阶段干酪根的化学结构变化规律,一并展示出成熟-高成熟阶段干酪根官能团变化趋势。

## 1 样品与实验方法

实验样品来自吐哈盆地艾试1井的早侏罗世八道湾组,镜质体反射率较低( $R^0 < 0.5\%$ ),处于未成熟阶段。煤与碳质泥岩样品的基本地球化学特征如表1所示。可见,煤属于 $1$ 型有机质,而碳质泥岩属于 $2$ 型有机质,生烃潜力较好。

岩样样品经过清洗干燥后,碾碎至120目以下,加HCl与HF除去矿物质,制备成干酪根。将制备好的干酪根样品以不同的升温速率(10℃/h, 18℃/h, 30℃/h)分别进行热解实验,从330℃到555℃间隔取样,相邻取样点间隔15℃,每条升温曲线共计16个取样点。热解得到的固体残余物测定其红外光谱特征。

红外光谱分析采用德国Bruker公司生产的Bruker Vertex 70型傅里叶红外光谱仪,波数范围4000~400 $cm^{-1}$ ,分辨率0.24 $cm^{-1}$ ,浓度精度0.004 $cm^{-1}$ 。

## 2 红外光谱分析

红外光谱是由物质分子中成键原子的振动能级跃迁所引起的吸收光谱<sup>[18]</sup>,其红外吸收带的位置和相对强度是原子组成、键合情况及振动性质的反映,表征样品中化学基团的组成和结构特点<sup>[11]</sup>。由于红外光谱法具有经济快速、样品用量少、不破坏样品、制作简便、测试样品不受晶质与非晶质影响等优点<sup>[18]</sup>,目前已广泛应用于干酪根的化学结构研究<sup>[18-20]</sup>。

表1 样品基本地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of samples used

样品	深度(m)	TOC(%)	$T_{max}$ (℃)	$S_1$ (mg/g)	$S_2$ (mg/g)	$S_3$ (mg/g)	PI	PC	$I_H$	$I_O$	H/C原子比	O/C原子比
煤	766	63.9	424	0.2	61.3	33.9	0	7.3	96	53	1.00	0.24
泥岩	765	49.1	425	2.67	122	24.2	0.02	11.8	248	49	1.14	0.22

基于前人的研究成果<sup>[18-20]</sup>, 本文列出了干酪根的红外光谱特征吸收峰的归属(表 2)。脂肪族  $\text{CH}_x$  的伸缩、变形振动吸收峰代表脂族侧链, 主要出现在  $1460$ 、 $2860$ 、 $2930 \text{ cm}^{-1}$ ; 芳香环  $\text{C}=\text{C}$  的吸收峰主要出现在  $700\sim 900$ 、 $1600 \text{ cm}^{-1}$ ; 杂原子基团吸收峰主要有  $1100\sim 1300$ 、 $1700 \text{ cm}^{-1}$ 。以上基团的相对强度在很大程度上反映了所研究干酪根分子中脂肪碳、芳香碳和含氧基团三种主要官能团的相对丰度。

图 1 展示了煤和碳质泥岩干酪根样品热模拟的

红外光谱图。结合表 2 可知, 随热模拟温度的升高, 干酪根样品的大分子结构不断变化。从图中可明显看出变化有: 脂族结构趋于减小; 与芳核相连的含氧官能团明显减小并最终消失。由于热量可以使连结在干酪根分子中的有机官能团碎片和干酪根碎片脱落, 前者比较活泼, 可以很快形成小分子; 而后者则由于活化能很高, 除了少量低分子量芳香结构可转化为烃类物质外, 大部分都重新聚合, 所以理论上芳构化程度会不断提高<sup>[21]</sup>。杂原子官能团有可能在芳构化过程中被缩合进入芳核之中。

表 2 干酪根 FTIR 吸收峰的归属  
Table 2 Interpretations of FTIR spectra for kerogens

基本类型	主要吸收频带( $\text{cm}^{-1}$ )	反应的集团振动特征	代表符号
烷基类型 (H)	2930	脂肪链的甲基( $-\text{CH}_3$ )的伸缩振动	A
	2860	脂肪链的亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )的伸缩振动	B
	1460	甲基亚甲基的不对称弯曲振动	E
芳基类型 (C)	1600	芳香环 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动	D
	870	芳环 CH 的面外变形振动	G
	820	芳环 CH 的面外变形振动	H
	750	芳环 CH 的面外变形振动	I
含氧基团 (O)	1700	芳香族中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	C
	1300~1000	主要反映酚、醚的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动	F

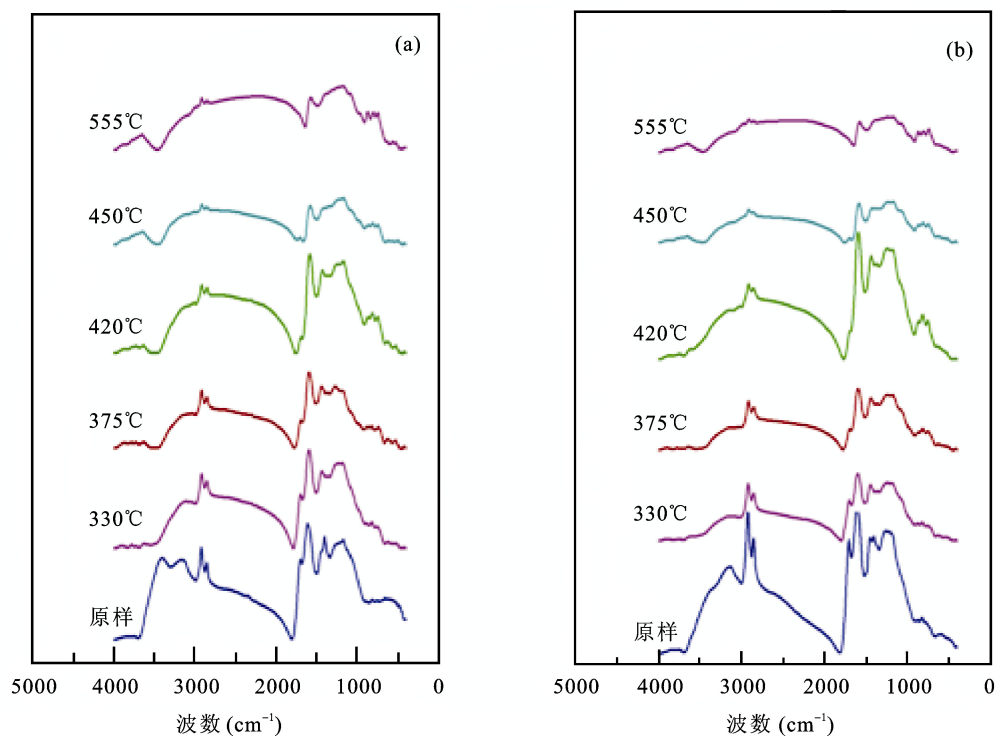


图 1 煤(a)和碳质泥岩(b)干酪根在不同热解温度下的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of coal (a) and carbonaceous mudstone (b) kerogens at different heated temperatures

### 3 红外光谱参数变化

由于影响红外光谱峰强度的因素很多,如样品的厚度和测定的时间等,因此,为了消除这些因素的影响,目前大都采用峰强度比(峰面积或峰高之比)来表征各种官能团的组成特征及其变化。结合前人的研究成果<sup>[12-14,18,19]</sup>,本文共选用4个红外光谱参数,且所有参数的峰强度之比一律使用峰高之比来表征。据此,做出了各个参数随热解温度与 $R^0$ 的变化关系图。

#### 3.1 富氢程度参数

本文选取的富氢程度参数有 $I_{H1}$ 和 $I_{H2}$ ,分别代表着干酪根的甲基( $-\text{CH}_3$ )和亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )富集程度,计算方法分别为 $I_{H1}=A/D$ , $I_{H2}=B/D$ 。富氢程度参数在干酪根大分子研究中反映的是脂肪族结构的变化。

从图2中可看出,煤的富氢指数在低成熟阶段( $R^0 < 0.8\%$ )变化不明显,450℃之后,随成熟度增大稍有增强。而 $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$ 的变化正好对应了脂肪族和环烷族上氢的吸收强度变化。煤的结构模型(图3)显示煤的结构基本属于两相模型,即由无流动相的三维交联的大分子相和流动相的小分子组成<sup>[22]</sup>。大分子

和小分子间由非共价键连接。在热解过程中,大分子结构在低温阶段基本不变,小分子物质会优先裂解生成轻质焦油和脂肪烃<sup>[23]</sup>。煤分子结构上富芳核贫脂族,在低温阶段芳核上的甲基、亚甲基没有明显脱落,这可能是富氢参数无明显变化的根本原因;另一方面,由于有机质含量越高,对烃类吸附能力越强,排烃也越困难<sup>[24]</sup>,煤干酪根的有机碳含量高达60%~70%,且随着热演化程度的增高,有机碳含量逐渐增大,因此煤的脂肪链在低煤化阶段的强度变化不明显。此外,由于几乎所有红外参数均是以1600  $\text{cm}^{-1}$ 处的芳核骨架 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰为参考,这是一个相对很强的吸收峰,450℃之后随着煤化度的变大、缩合的增强,强度会略有降低<sup>[25]</sup>,这也可能是 $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$ 在450~500℃阶段有所升高的原因。有关煤结构热解红外光谱的研究也证实了环烷烃和脂肪烃类产物大约在500℃左右开始变化,迅速变化到650℃之后出现最大值<sup>[23]</sup>。

图4所示的碳质泥岩富氢指数变化图显示低成熟阶段的变化与煤有所不同,表现了先降低后上升的趋势。可能原因之一是碳质泥岩干酪根的吸附性要小于煤干酪根,使得低温阶段热解所产生的烃类部分会释放挥发出去。亦有可能是碳质泥岩干酪根分子结构中,芳核结构相对较少、脂族相对较多,甲基、亚甲基相对较高,脂族在低温阶段生成烃类,成

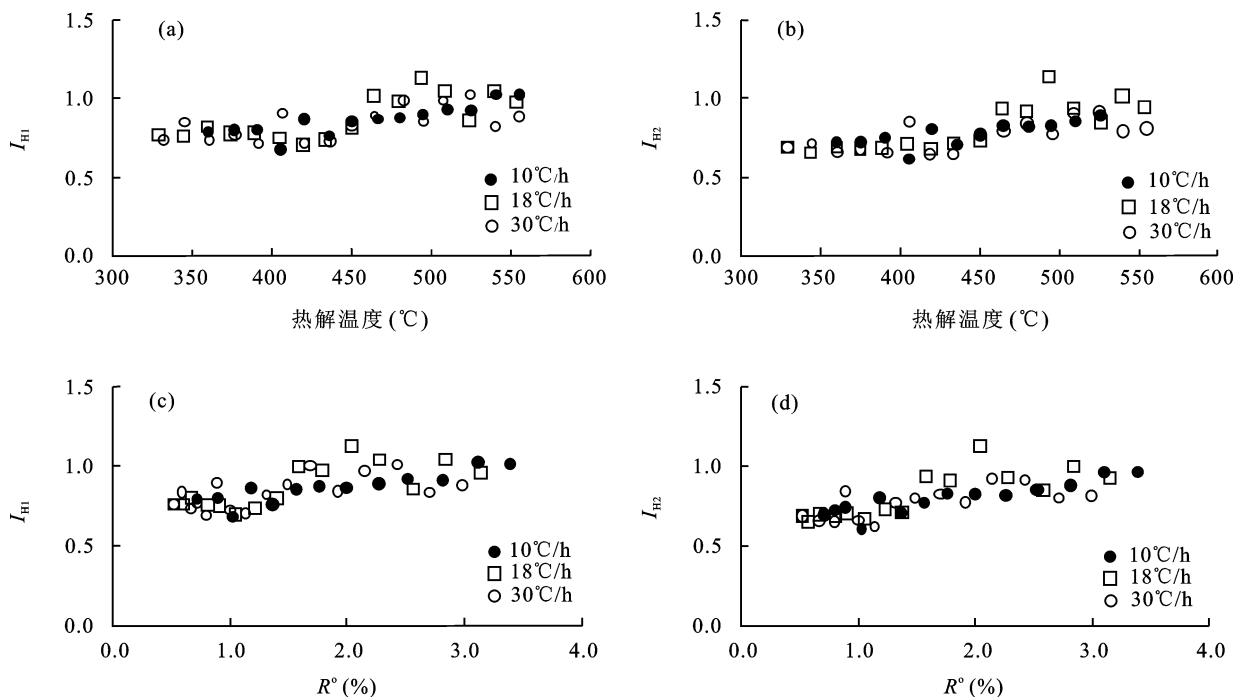


图2 煤干酪根 $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$ 随热解温度(a, b)及成熟度 $R^0$ (c, d)变化图解

Fig.2 Variance in the parameters  $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$  of coal kerogen with heated temperatures (a, b) and  $R^0$  (c, d)

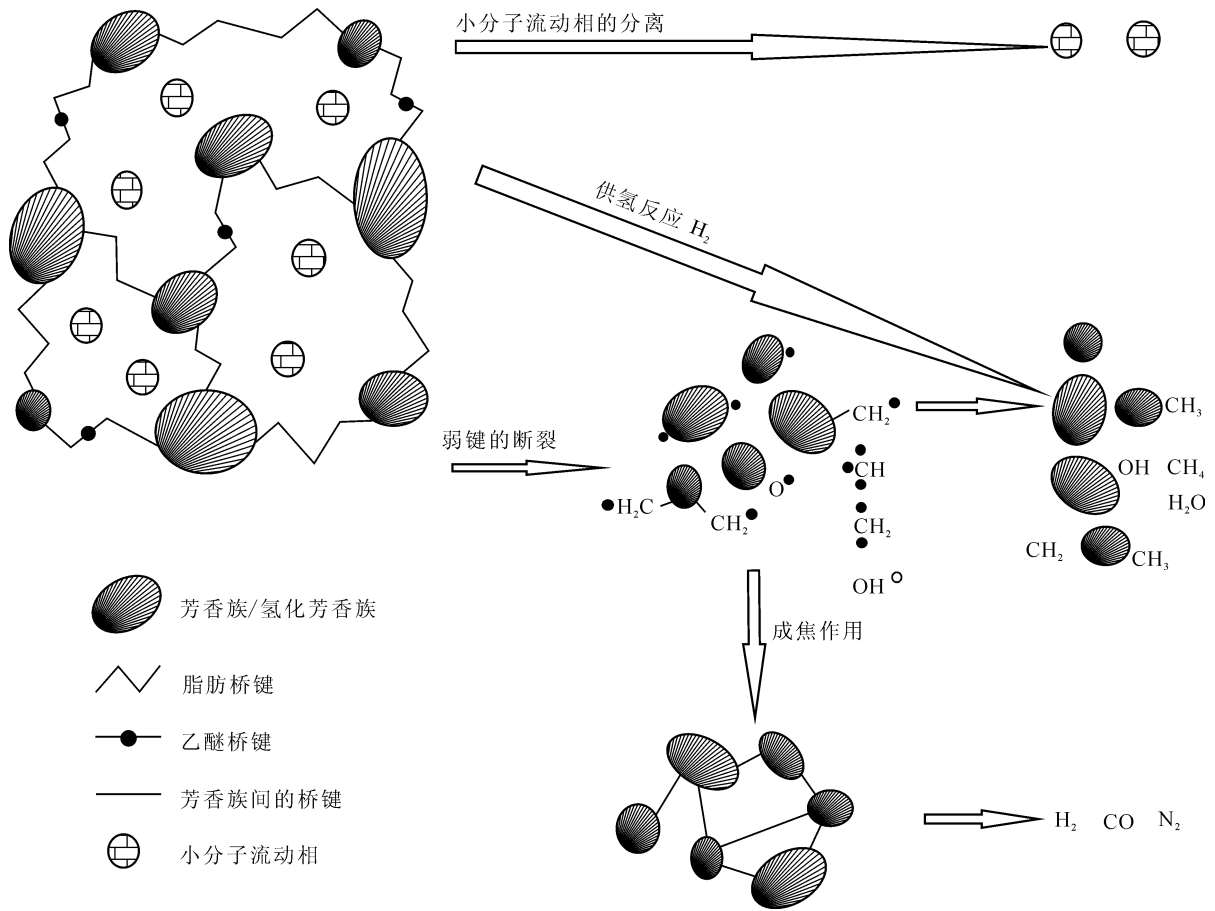


图 3 煤干酪根结构模型示意图 (据 van Heek<sup>[221]</sup>)

Fig.3 Coal structure model (after van Heek<sup>[221]</sup>)

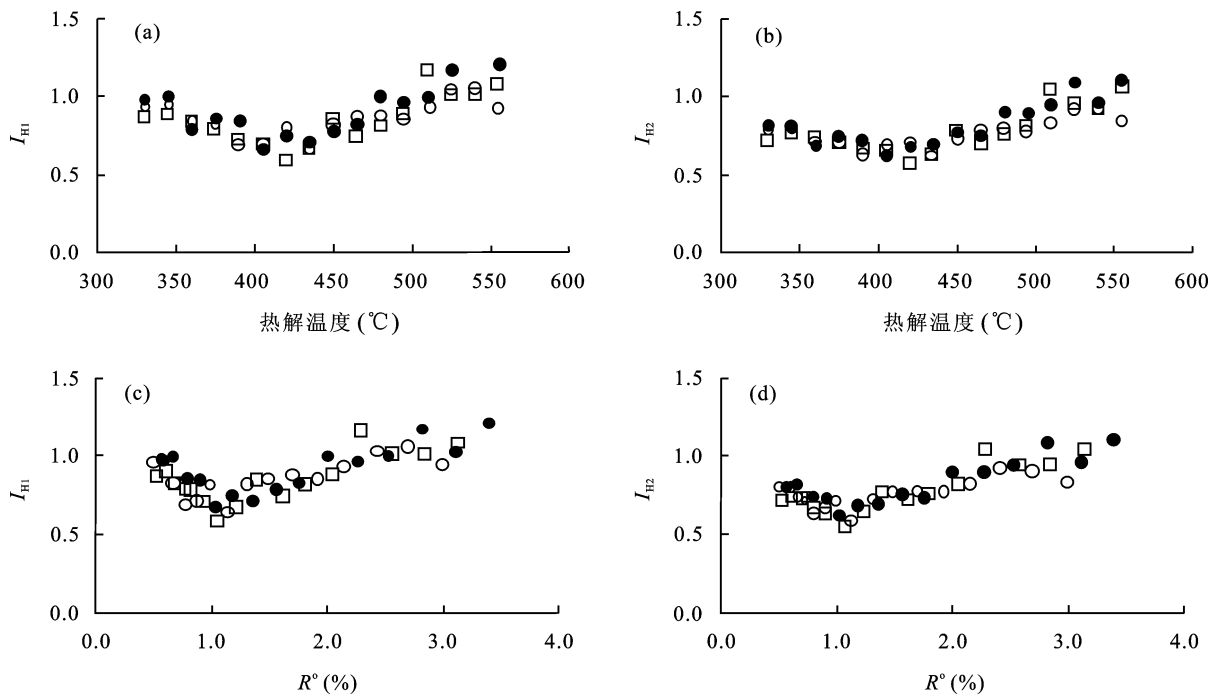


图 4 碳质泥岩干酪根  $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$  随热解温度(a, b)及成熟度  $R^0$ (c, d)变化图解(图例同图 2)

Fig.4 Variance in the parameters  $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$  of carbonaceous mudstone kerogen with heated temperatures (a, b) and  $R^0$ (c, d) (the legend shown in Fig.2)

为小分子流动相,脱离干酪根,因而富氢参数发生明显降低。高温/高成熟阶段,与煤干酪根一样,随着缩合作用的增强, $I_{H1}$ 、 $I_{H2}$ 有所升高。

在干酪根的低演化阶段( $R^0 < 0.8\%$ ),对于干酪根类型从 $_2$ 型逐渐向 $_1$ 型(生气型干酪根)转化的碳质泥岩来说,其富氢指数的降低,即脂族结构的减少,有利于热演化过程中低熟气的生成。

### 3.2 芳构化参数

在文献[26,27]的基础上,本文所使用的芳构化参数用比值 $I_{ar}$ 表示, $I_{ar}=(G+H+I)/D$ ,获得参数随热模拟温度及成熟度变化曲线(图5,图6)。1600  $cm^{-1}$  (D)频带在干酪根红外光谱研究中常用来表征芳碳骨架的变化,且吸收峰强度很高,随热演化程度的加深,芳烃的缩合,该峰峰值略有下降;700~900  $cm^{-1}$  (G+H+I)频带反映的是带氢原子芳碳的含量,即芳氢的变化情况。研究表明,芳氢含量随热演化程度加深不断增加,芳核上的取代基脱落后被氢所取代,一定程度上反映了芳构化的加深[26]。因此用参数 $I_{ar}=(G+H+I)/D$ 可反映干酪根大分子的芳构化程度。

从 $I_{ar}$ 曲线逐渐增加的变化趋势看,煤与碳质泥岩干酪根的芳构化程度均随成熟度变大而逐渐增强,

表明芳核上的取代基不断脱落,有利于干酪根热演化生烃。

### 3.3 富氧程度参数

主要用来描述富氧程度的参数是 $I_O$ ,代表了干酪根分子中的富氧程度。根据公式 $I_O=C/D$ 得到曲线(图7,图8)。该参数的变化反映了干酪根大分子中含氧官能团的变化情况。从图中可以看出煤与碳质泥岩 $I_O$ 指标的变化情况基本一致,都随着热解温度及成熟度的升高而急剧降低,在干酪根低演化阶段( $R^0 < 0.8\%$ ),其降低趋势更为明显,并在热解温度达到450  $^{\circ}C$ 、成熟度 $R^0$ 达到1.5%之后基本变为零。这是因为热解过程中,含氧官能团比脂肪结构所需要的活化能小,更易于脱落。

$_1$ 型的煤与碳质泥岩干酪根在低演化阶段( $R^0 < 0.8\%$ ),富氧程度的急剧降低,即含氧官能团的急剧减少,有利于热演化过程中低熟气的生成。

## 4 低熟气形成与大分子官能团的关系

脂肪族、含氧官能团及芳核随成熟度( $R^0$ )的变化情况(图9)展示,在 $R^0 < 0.8\%$ 的低成熟阶段,发生变

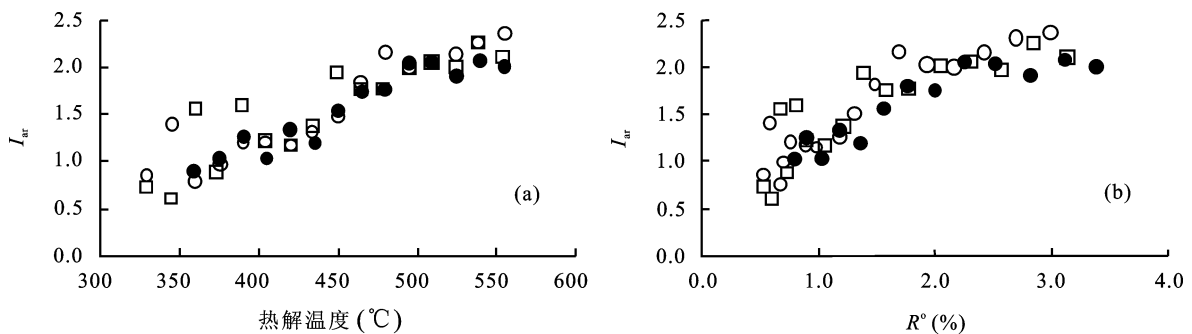


图5 煤干酪根 $I_{ar}$ 随热解温度(a)及成熟度 $R^0$ (b)变化图解(图例同图2)

Fig.5 Variance in the parameter  $I_{ar}$  of coal kerogen with heated temperatures (a) and  $R^0$  (b) (the legend shown in Fig.2)

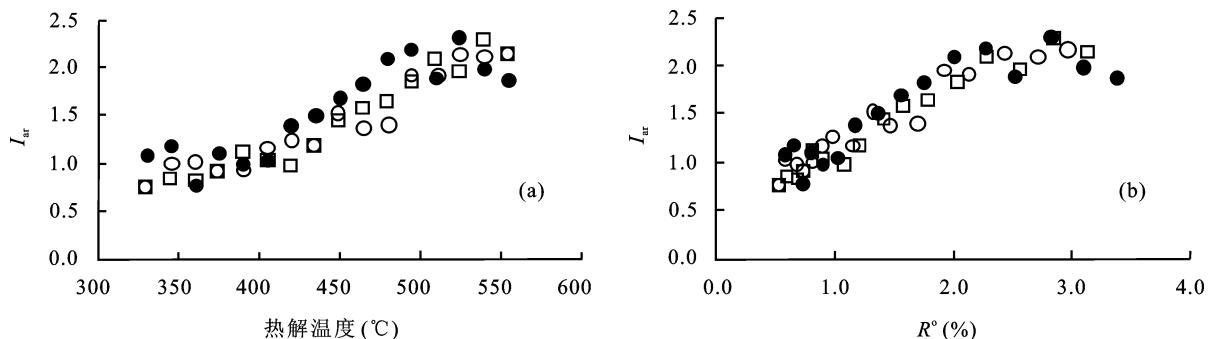


图6 碳质泥岩干酪根 $I_{ar}$ 随热解温度(a)及成熟度 $R^0$ (b)变化图解(图例同图2)

Fig.6 Variance in the parameter  $I_{ar}$  of carbonaceous mudstone kerogen with heated temperatures (a) and  $R^0$  (b) (the legend shown in Fig.2)

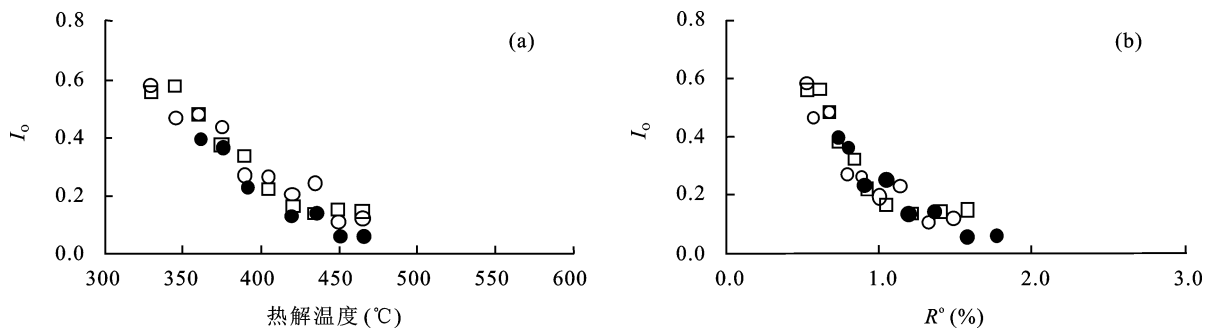


图 7 煤干酪根  $I_0$  随热解温度(a)及成熟度(b)变化图解(图例见图 2)

Fig.7 Variance in the parameter  $I_0$  of coal kerogen with heated temperatures (a) and  $R^0$  (b) (the legend shown in Fig.2)

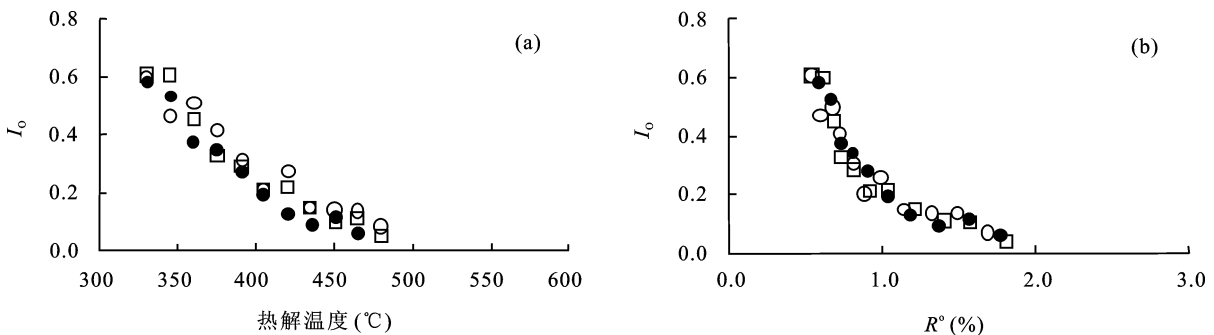


图 8 碳质泥岩干酪根  $I_0$  随热解温度(a)及成熟度  $R^0$ (b)变化图解(图例见图 2)

Fig.8 Variance in the parameter  $I_0$  of carbonaceous mudstone kerogen with heated temperatures (a) and  $R^0$  (b) (the legend shown in Fig.2)

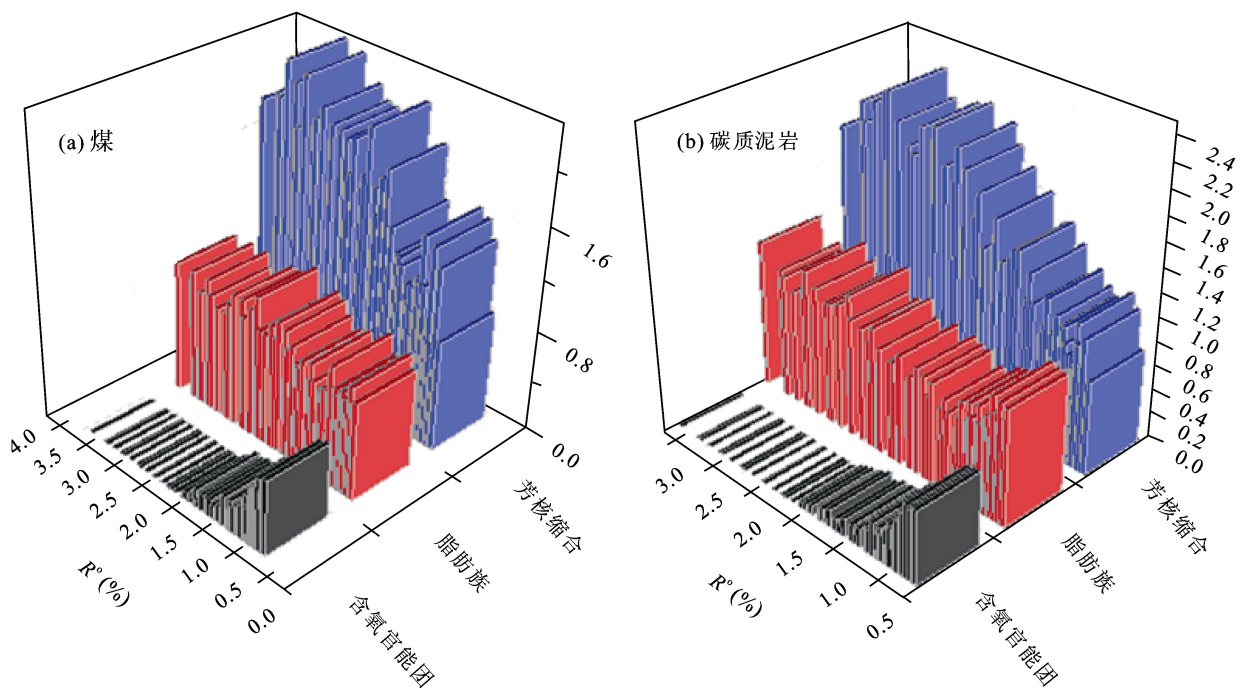


图 9 干酪根大分子结构随成熟度变化图解

Fig.9 Kerogen macromolecular structure change with  $R^0$  (left: coal; right: carbonaceous mudstone)

化的干酪根官能团主要有: 芳核上含氧官能团的减少, 碳质泥岩脂肪族的减少, 以及芳构化程度的加深。干酪根中主要的含氧官能团有: 羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(C=O)、甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)及非

活性氧(-O-)。其中, 只有羧基和甲氧基只存在于干酪根低演化阶段<sup>[25]</sup>。当成熟度  $R^0 > 0.8\%$  时, 羧基已不存在, 而甲氧基的消失比羧基更快。可见, 吐哈盆地煤与碳质泥岩干酪根的热解过程中, 含氧官能团

与脂肪族的减少主要体现在低成熟阶段,但芳构化程度的加深却发生在干酪根热演化的整个过程之中。

腐殖型(Ⅰ型)干酪根中,有利于成油的可裂解取代基很少,H/C原子比低、O/C原子比高,主要以产气为主<sup>[28-29]</sup>。结合实际地质情况,吐哈盆地台北凹陷的天然气(探明储量主体分布区)的源岩主要与侏罗系的煤与煤系源岩相关,且成熟度主要分布在 $R^0 = 0.4\% \sim 0.8\%$ 的范围<sup>[3]</sup>。

从干酪根大分子结构的角度分析可得到如下认识:煤与碳质泥岩干酪根大分子结构中的含氧官能团——羧基与甲氧基,碳质泥岩干酪根大分子中的脂肪族是形成吐哈盆地低熟气的主要母质结构。

## 5 结 论

通过对吐哈盆地侏罗系Ⅰ型的煤与Ⅱ型的碳质泥岩干酪根在热解过程中的大分子结构分析,可获得以下几点认识。

(1) 借助红外光谱分析,研究了不同热模拟温度下干酪根结构的特征与变化。结果显示,在低温热解条件下,随热演化程度的增加,煤与碳质泥岩干酪根的芳构化程度不断加深,含氧官能团不断脱落,碳质泥岩干酪根中的脂肪族有所降低。

(2) Ⅰ型干酪根富氧贫氢,含氧官能团脱落所需活化能低于脂肪结构。煤与碳质泥岩干酪根在低温热解过程中主要官能团的脱落先后顺序为:甲氧基( $-\text{OCH}_3$ )、羧基( $-\text{COOH}$ )、脂肪族。

(3) 吐哈盆地低熟气主要来源于煤和碳质泥岩干酪根芳核上的含氧官能团羧基( $-\text{COOH}$ )与甲氧基( $-\text{OCH}_3$ )以及碳质泥岩干酪根上的短链脂肪族官能团。高含氧官能团羧基与甲氧基的干酪根有利于低熟气生成。芳构化作用伴随整个有机质成熟过程,不是低熟气形成的主因。

本研究得到了国家自然科学基金(41173054)的资助;成文过程得到了中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气中心徐永昌教授的指导,在此一并致以诚挚的谢意。

### 参考文献(References):

[1] 徐永昌,沈平,刘文汇,王万春.一种新的天然气成因类型——生物-热催化过渡带气[J].中国科学(B辑),1990,20(9):975-980.  
Xu Yongchang, Shen Ping, Liu Wenhui, Wang Wanchun. A new origin type of natural gas—Bio-thermalcatalytic

transitional zone gas[J]. Sci China (B), 1990, 20(9): 975-980 (in Chinese).

- [2] 徐永昌,王志勇,王晓峰,郑建京,杜宏宇.低熟气及我国典型低熟气田[J].中国科学(D辑),2008,38(1):87-93.  
Xu Yongchang, Wang Zhiyong, Wang Xiaofeng, Zheng Jianjing, Du Hongyu. Low-mature gases and typical low-mature gas fields in China[J]. Sci China (D), 2008, 51(2): 312-320.
- [3] 徐永昌,王晓峰,史宝光.低熟气——煤成气理念的延伸[J].石油勘探与开发,2009,36(6):408-412.  
Xu Yongchang, Wang Xiaofeng, Shi Baoguang. Low-mature gas: An extension of the concept of coal-formed gas[J]. Pet Explor Develop China, 2009, 36(6): 408-412 (in Chinese with English abstract).
- [4] 刘文汇,徐永昌.论生物-热催化过渡带气[J].石油勘探与开发,2005,32(4):30-36.  
Liu Wenhui, Xu Yongchang. Bio-thermalcatalytic transitional zone gases[J]. Pet Explor Develop China, 2005, 32(4): 30-36 (in Chinese with English abstract).
- [5] 刘文汇,徐永昌,雷怀彦.生物-热催化过渡带气及其综合判识标志[J].矿物岩石地球化学通报,1997,16(1):51-54.  
Liu Wenhui, Xu Yongchang, Lei Huaiyan. Bio-thermalcatalytic transitional zone gases and the integrated identifications[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 1997, 16(1): 51-54 (in Chinese).
- [6] 王晓峰,徐永昌,沈平,郑建京,史宝光.低熟气地球化学特征与判别指标[J].天然气地球科学,2010,21(1):1-6.  
Wang Xiaofeng, Xu Yongchang, Shen Ping, Zheng Jianjing, Shi Baoguang. Geochemical characteristics and identification indexes of low-mature gases[J]. Nat Gas Geosci, 2010, 21(1): 1-6 (in Chinese with English abstract).
- [7] 张长春,陶伟,张馨,王晓峰,邹艳荣.吐哈盆地丘东次凹低熟气的生成与动力学研究[J].沉积学报,2008,26(5):857-863.  
Zhang Changchun, Tao Wei, Zhang Xin, Wang Xiaofeng, Zou Yanrong. Low mature gas generation and kinetics in Qudong depression, Turpan-Hami basin[J]. Acta Sedimentol Sinica, 2008, 26(5): 857-863 (in Chinese with English abstract).
- [8] 卢双舫,王琼,李吉君,刘绍军,申家年,薛海涛.低熟气评价方法及其在松辽盆地北部的应用[J].天然气地球科学,2008,19(1):8-12.  
Lu Shuangfang, Wang Qiong, Li Jijun, Liu Shaojun, Shen Jianian, Xue Haitao. Evaluation method of low-mature gaseous and its application in north Songliao basin[J]. Nat Gas Geosci, 2008, 19(1): 8-12 (in Chinese with English abstract).
- [9] 卢双舫,黄振凯,刘绍军,刘海英,王民,申家年,薛海涛.吐哈盆地生物气—低熟气评价的元素平衡法及其应用[J].沉积学报,2008,26(6):1063-1070.  
Lu Shuangfang, Huang Zhenkai, Liu Shaojun, Liu Haiying, Wang Min, Shen Jianian, Xue Haitao. Element balance method and application of appraising biogenic gas-low maturity gas in Tuha basin[J]. Acta Sedimentol Sinica, 2008, 26(6): 1063-1070 (in Chinese with English abstract).
- [10] Lis G P, Mastalerz M, Schimmelmann A, Lewan M D,



- Stankiewicz B A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance  $R^0$  in type-II kerogens from Devonian black shales[J]. *Org Geochem*, 2005, 36(1): 1533–1552.
- [11] 廖泽文, 耿安松. 沥青质傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 分析及其在有机地球化学研究中的应用[J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 433–438.  
Liao Ze-wen, Geng An-song. Characterization of FT-IR analysis of asphaltenes and its geochemical implications[J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 433–438 (in Chinese with English abstract).
- [12] 余海洋, 孙旭光, 焦宗福. 华南晚二叠世“树皮体”显微傅里叶红外光谱(Micro-FTIR)特征及意义[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2004, 40(6): 879–885.  
Yu Hai-yang, Sun Xu-guang, Jiao Zong-fu. Characteristics and implications of Micro-FTIR spectroscopy of “Barkinite” from Upper Permian coals, South China[J]. *Acta Sci Nat Univ Pekinensis*, 2004, 40(6): 879–885 (in Chinese with English abstract).
- [13] Guo Yingting, Renton J J, Penn J H. FTIR microspectroscopy of particular liptinite- (lopinite-) rich, Late Permian coals from Southern China[J]. *Int J Coal Geol*, 1996, 29(1–3): 187–197.
- [14] Walker R, Mastalerz M. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: Controls on coking[J]. *Int J Coal Geol*, 2004, 58(3): 181–191.
- [15] Landais P. Statistical determination of geochemical parameters of coal and kerogen macerals from transmission micro-infrared spectroscopy data[J]. *Org Geochem*, 1995, 23(8): 711–720.
- [16] Guo Yingting, Bustin R M. Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal[J]. *Int J Coal Geol*, 1998, 36(3/4): 259–275.
- [17] Sun Qinglei, Li Wen, Chen Haokan, Li Baoqing. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 669–676.
- [18] 据宜文, 姜波, 侯泉林, 王桂梁. 构造煤结构成分应力效应的傅里叶变换红外光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(8): 1216–1221.  
Ju Yi-wen, Jiang Bo, Hou Quan-lin, Wang Gui-liang. FTIR spectroscopic study on the stress effect of compositions of macromolecular structure in tectonically deformed coals[J]. *Spectros Spectral Anal*, 2005, 25(8): 1216–1221 (in Chinese with English abstract).
- [19] 刘大猛, 金奎励, 毛鹤龄, 杜伟民, 胡佶. 烃源岩显微组分的显微傅里叶红外光谱研究[J]. *岩石学报*, 1998, 14(2): 222–231.  
Liu Da-meng, Jin Kui-li, Mao He-ling, Du Wei-min, Hu Ji. Study of Macerals in hydrocarbon source rocks by fourier transform infrared microspectroscopy[J]. *Acta Petrol Sinica*, 1998, 14(2): 222–231 (in Chinese with English abstract).
- [20] 李岩, 王云鹏, 赵长毅, 卢家烂. 煤中干酪根在演化中结构变化的红外光谱研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(1): 97–101.  
Li Yan, Wang Yun-peng, Zhao Chang-yi, Lu Jia-lan. The FTIR study on structure changes of coal kerogen in the maturation process[J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2013, 32(1): 97–101 (in Chinese with English abstract).
- [21] 钱吉盛, 彭亚兰, 来常玉. 甘肃花海盆地地下新民堡群的有机地球化学——干酪根的演化问题[J]. *地球化学*, 1980, 9(2): 160–171.  
Qian Ji-sheng, Peng Ya-lan, Lai Chang-yu. Organic geochemistry of the Lower Xinminbu group in the Huahai basin, western Gansu — Evolution of kerogen[J]. *Geochimica*, 1980, 9(2): 160–171 (in Chinese with English abstract).
- [22] van Heek K H. Progress of coal science in the 20<sup>th</sup> century[J]. *Fuel*, 2000, 79(1): 1–26.
- [23] 降文萍. 煤热解动力学及其挥发分析出规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004: 1–140.  
Jiang Wen-ping. Study on the kinetics and devolatilization of coal pyrolysis[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004: 1–140 (in Chinese with English abstract).
- [24] 张殿伟, 刘文汇, 郑建京, 王晓锋. 煤岩和煤系泥岩在库车坳陷天然气成藏过程中的作用[C]. *中国矿物岩石地球化学学会第九届学术年会论文摘要集*, 2003: 90.  
Zhang Dian-wei, Liu Wen-hui, Zheng Jian-jing, Wang Xiao-feng. the role of coal and coaly mudstone during natural gas accumulation in the Kupa depression[C]. *The Summary Sets of Ninth Annual Academic Meeting of Chinese Society for Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003: 90 (in Chinese).
- [25] 虞继舜. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 1–220.  
Yu Ji-shun. *Coal Chemistry*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 1–220 (in Chinese).
- [26] 王宗贤, 刘雁来, 阮竹, 秦匡宗. 用红外光谱表征干酪根和煤的芳碳量[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1992, 16(4): 66–71.  
Wang Zong-xian, Liu Yan-lai, Ruan Zhu, Qin Kuang-zong. Characterization of aromatic carbon in kerogen and coal with infrared spectroscopy[J]. *J Univ Pet (Nat Sci)*, 1992, 16(4): 66–71 (in Chinese with English abstract).
- [27] 常海洲, 曾凡桂, 李文英, 李军, 贾建波, 谢克昌. 西北地区侏罗纪煤显微组分结构的 Micro-FTIR 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(7): 1535–1538.  
Chang Hai-zhou, Zeng Fan-gui, Li Wen-ying, Li Jun, Jia Jian-bo, Xie Ke-chang. Micro-FTIR study on structure of macerals from Jurassic coals in northwestern China[J]. *Spectros Spectral Anal*, 2008, 28(7): 1535–1538 (in Chinese with English abstract).
- [28] 黄第藩, 李晋超. 干酪根类型划分的 X 图解[J]. *地球化学*, 1982, 11(1): 22–30.  
Huang Di-fan, Li Jin-chao. X-diagram of kerogen classification and the characters of kerogen of standard humic type[J]. *Geochimica*, 1982, 11(1): 22–30 (in Chinese with English abstract).
- [29] 卢双舫, 庞雄奇, 李泰明, 陈章明. 干酪根类型数值化的探讨[J]. *天然气工业*, 1988, 6(3): 17–23.  
Lu Shuang-fang, Pang Xiong-qi, Li Tai-ming, Chen Zhang-ming. Discussion of the digital in kerogen type[J]. *Nat Gas Ind*, 1988, 6(3): 17–23 (in Chinese).