

安徽省主要煤种的有机地球化学 特征与煤成气的关系

刘朝林

姚志温 吴德云

(安徽省煤炭科学研究所)

(地质矿产部石油地质综合大队101队)

安徽省煤炭资源丰富,煤种较多,以气煤为主,并有一定数量的其他煤种。为了探索我省深部煤成气的可能性,我们选择了安徽省的主要煤种和其他省的有关煤种为对象,进行了较系统地采样、测试和初步分析,以便对煤的有机地化特征和煤的变质程度有个基本了解。

一、煤有机地球化学特征

煤是有机物质高度集中的矿种之一,有机碳含量很高,个别达90%左右。煤的有机地化特征与生油岩相比,虽有若干相似之处,但在有机质含量、组成、结构和演化机理等方面存在着明显差别。

1. 煤可溶有机质有机地化基本特征

煤可溶有机质含量自泥煤至肥煤由1336ppm增至53500ppm,无烟煤和石煤仅100ppm左右(表1)、除石煤外,其它煤种具有沥青质>非烃>芳烃>烷烃的基本组成关系。煤可溶有机质族组分中以沥青类(沥青质+非烃)为主,占57—83%,总烃(芳烃+烷烃)次之,其中芳烃又比烷烃高3~10倍。随着煤化作用的加深,组成关系由泥煤的沥青质>非烃>芳烃>烷烃变为烟煤的沥青质>非烃>芳烃>烷烃,直至石煤才变为总烃>非烃+沥青质。烷烃与芳烃的平均比值由泥煤的0.9逐渐下降到贫煤的0.1,无烟煤为1.2,至石煤又增到15.54。

煤可溶有机质红外图谱特征是随煤化程度的加深,与脂肪族链烃有关的一 CH_3 、一 CH_2 吸收峰(如 2920cm^{-1} 、 2860cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 等)由强(泥煤)→次强(褐煤、长焰煤)→弱(气煤、肥煤)→次弱(瘦煤-无烟煤)→基本消失(石煤)。与芳核有关的吸收(如 3030cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 、 $860-710\text{cm}^{-1}$ 等)相应由基本无吸收→次强→强→弱→基本消失。以含氧为主的杂原子团 $\text{C}=\text{O}$ ($1720\text{cm}^{-1}-1700\text{cm}^{-1}$)、 $\text{C}-\text{O}$ ($1270\text{cm}^{-1}-1250\text{cm}^{-1}$)和一 OH (3300cm^{-1})等有关的吸收趋势与烷烃基大体相似。与长脂肪链有关的吸收双峰(720cm^{-1})主要出现于泥煤之中,至褐煤、长焰煤便基本消失。褐煤、长焰煤具 $710\text{cm}^{-1}>870\text{cm}^{-1}>810\text{cm}^{-1}$ 的结构关系,而气煤、肥煤和瘦煤~无烟煤则变为 $710\text{cm}^{-1}-810\text{cm}^{-1}>860\text{cm}^{-1}$ 和 $710\text{cm}^{-1}-810\text{cm}^{-1}=870\text{cm}^{-1}$ 。石煤除 2900cm^{-1} 附近有弱吸收外,其它吸收均不明显。这表明,有机质的变化由未成

表1 安徽省主要煤种有机地化分析数据简表

Table 1 Simplified list of organic geochemical analysis data of main coal species in Anhui province

类 别	产 地	氢仿沥青 (ppm)	总 烃 (%)	非烃+ 沥青质 (%)	OEP	姥姘烷 吸附烃(微升/公斤)				备 注
						姥 烷	甲 烷	重 烃	姥 烷	
泥 煤	吉林九台、安徽无为等	6819	3.38	96.61	5.43	1.12	49.92	2.41	10.21	
褐 煤	吉林四房子	368	12.12	57.37	1.79	0.75				
长焰煤	辽宁抚顺	769	12.76	57.25	1.72	4.58				
气 煤	吉林辽源市南	32469	11.98	85.92	1.69	3.89	115.75	6.39	/	
气-肥煤	安徽淮北, 淮南	216.8	24.56	75.44	1.9	1.65	427.50	140.98	/	有戊烷
肥 煤	河北峰峰	23430	15.84	84.16	1.9	1.39				
焦 煤	湖南平江司	25589	21.93	79.07	1.9	1.15				
瘦 煤	河北峰峰牛儿庄		20.21	79.79						
贫 煤	安徽宣城	2576	43.52	56.49	峰太低		231.49	23.35	/	有戊烷
无烟煤	安徽铜陵无为	121	26.49	73.51	1.06	0.52	2154.17	190.39	215.9	
石 煤	安徽太平黟县	155	86.98	13.02	峰太低		512.98	82.78	62.36	总烃中 含 硫
煤化沥青	安徽太平	110					103.04	8.32	3.28	

注: 各项数据系平均值

熟(泥煤)发展为低成熟(褐煤、长焰煤)、成熟(气煤、肥煤)和过成熟(焦煤-无烟煤), 石煤中元素碳高度集中, 已达演化末期(图1)。

芳烃红外图谱的主要特征是: (1)自褐煤至无烟煤, 与烷基和含氧基团有关的吸收逐步减弱, 但无烟煤的与酚羟基有关的吸收(3400cm^{-1})消失, 与芳核有关的吸收(1600cm^{-1} 、 3030cm^{-1} 、 870cm^{-1} 、 810cm^{-1} 和 740cm^{-1} 等)则逐渐明显而强烈, 贫煤的 740cm^{-1} 成为第一吸收, 同时还一直保持了 $740\text{cm}^{-1} > 810\text{cm}^{-1} > 870\text{cm}^{-1}$ 的结构关系。(2)泥煤基本上没有与芳核有关的吸收; 石煤除 720cm^{-1} 无吸收外, 其它与泥煤芳烃红外相似, 但强度大大降低, 这可能是有机质演化末期裂解的结构特征反映(图2)。

随煤化程度的加深, 芳烃紫外光谱反映了芳环不断由少变多的芳核缩合过程。泥煤芳烃组分呈绿色, 与共轭双键有关的K吸收带 252nm 和 260nm 的吸收大于 225nm 吸收, $285\text{nm} \sim 330\text{nm}$ 有弱吸收, 表明泥煤芳烃组分实质上具有与含氮和共轭双键有关的叶绿素结构特征。褐煤和长焰煤的芳烃紫外强吸收出现在B吸收带 230nm 处, 并有 260nm 弱吸收与之对应, 表明具有以双核为主的低缩合芳烃结构特征。气煤、肥煤甚至焦煤的芳烃紫外与低变质烟煤特征相似, 但 252nm 吸收增强, 且有 $280 \sim 330\text{nm}$ 弱吸收与之对应, 表明仍以双环为主, 但叁环芳烃结构有所增加。瘦煤~无烟煤的芳烃组分呈棕色, 与苯核结构有关的B吸收带在 $252\text{nm} \sim 256\text{nm}$ 处有极强的吸收, 并有 $290\text{nm} \sim 320\text{nm}$ 弱吸收相对应, 同时, 206nm 、 210nm 和 220nm 呈弱吸收, 表明前者以多核芳烃结构为主, 苯

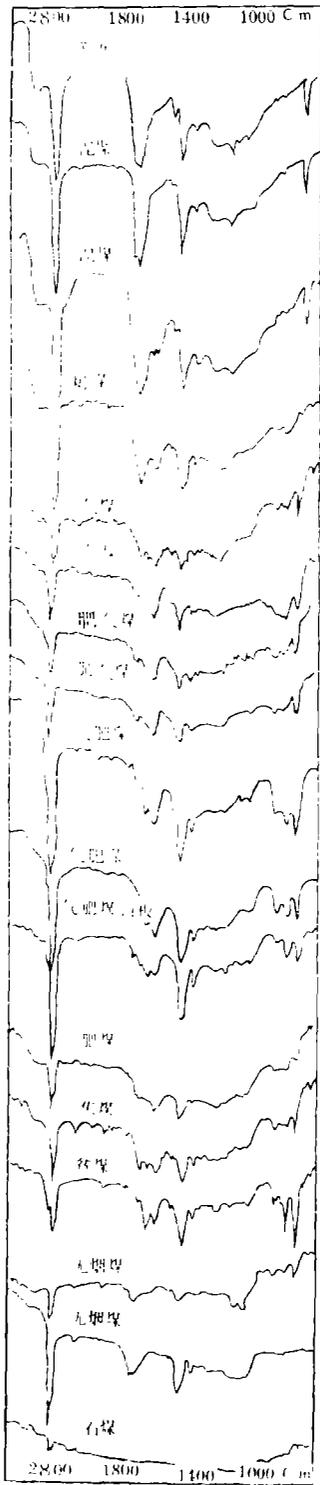


图1 主要煤种氯仿沥青红外光谱
Figure 1 Infrared spectrum of chloroform asphalt of main coal species

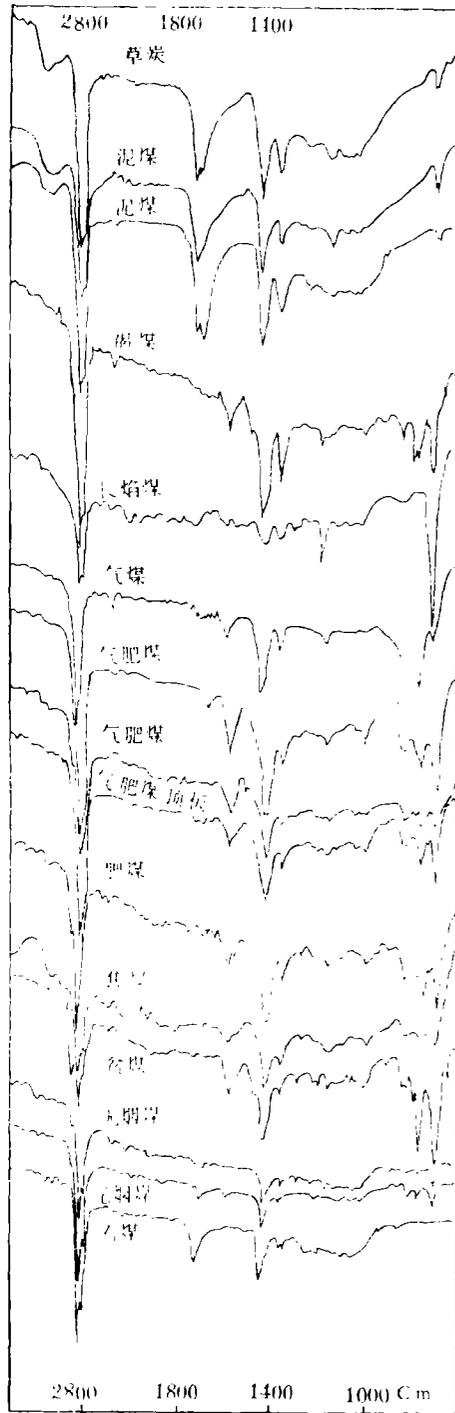


图2 煤系列芳烃红外光谱图
Figure 2 Infrared spectrum of aromatic hydrocarbons of coal series

环缩合程度更高，后者可能是高变质过程中苯衍生物的反映。石煤的芳烃紫外无芳核结构谱线特征，但是与共轭双键有关的K吸收带206nm吸收很强，230nm有弱吸收，250nm~330nm以低斜率下降，这与泥煤芳烃紫外特征很相似，表明可能是石煤芳烃高度碳化苯环高度缩合的结果，显然与泥煤芳烃不同（图3）。

不同煤种的正构烷烃碳数范围一般为C₁₆—C₃₃。随煤化程度的增高，（1）在肥煤以前，主峰碳数前移，由C₂₈（泥煤）→C₂₇—C₂₅（褐煤、长焰煤）→C₂₅—C₂₁（气煤、肥煤）、轻组分增加，轻重比（ΣC₂₃前/ΣC₂₄后）由0.24~0.4（泥煤~长焰煤）增至0.63~6.58（气煤、肥煤）。在肥煤以后，主峰碳数后移，重组分增加轻重比为2.25—0.47（图4、5）。（2）自泥煤至肥煤，OEP值由5.71渐变为1.09；肥煤以后，一般稳定在1左右（图5）。色谱图形由高低交错的变为平滑的基本对称的峰形（图4）。

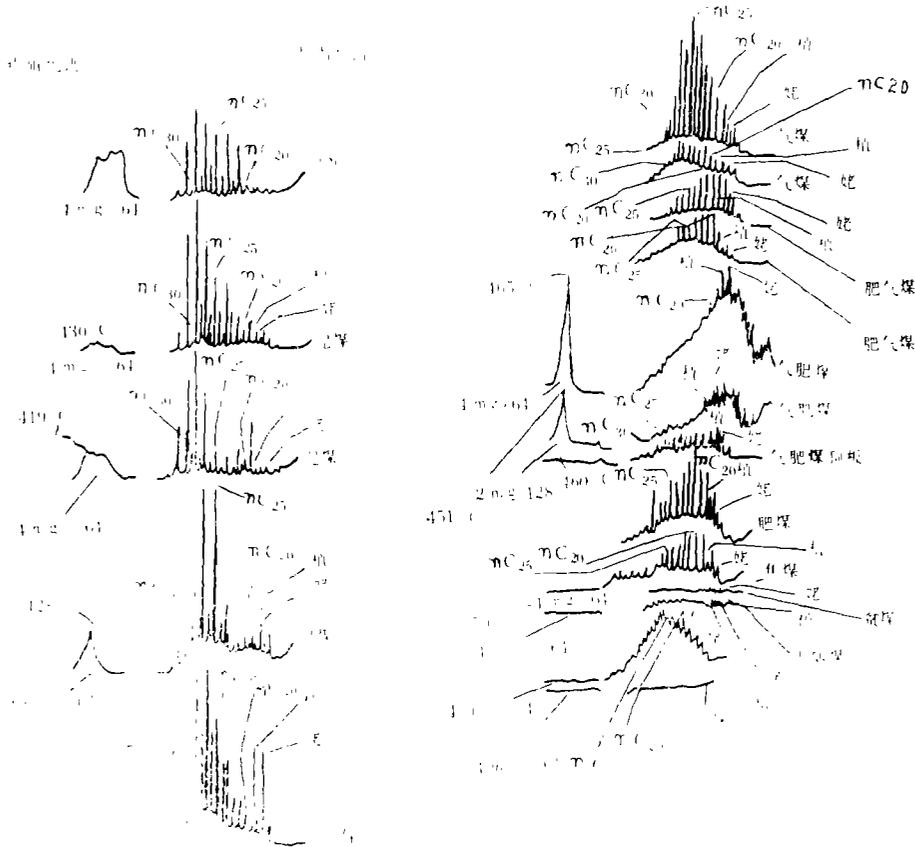


图4 主要煤种热解色谱、烷烃色谱图

Figure 4 Pyrolysis chromatograph of alkane of main coal species

异构烷烃有关指标的变化规律不甚明显。焦煤以前，姥鲛烷含量一般较高，姥鲛烷/植烷比值（平均）除褐煤（0.55）外，多大于1（1.12—4.58），以长焰煤、气煤最高（3.80—4.58），²i-肥煤变化最大（0.59—4.33）。甾烷（m/e217）结构重排现象，除泥煤、褐煤基本无显示外，其余煤种随煤化程度的增高而增强；C₂₉甾烷两个立体异构物

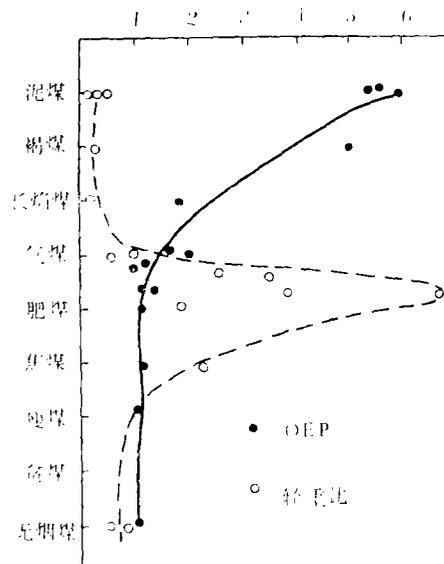


图5 不同煤种正构烷烃OEP值及轻重比(ΣC_{23} 前/ ΣC_{24} 后)变化曲线

Figure 5 Variation curves of OEP and light heavy ratio (ΣC_{23} former/ ΣC_{24} latter) for normal paraffin hydrocarbons of different coal species

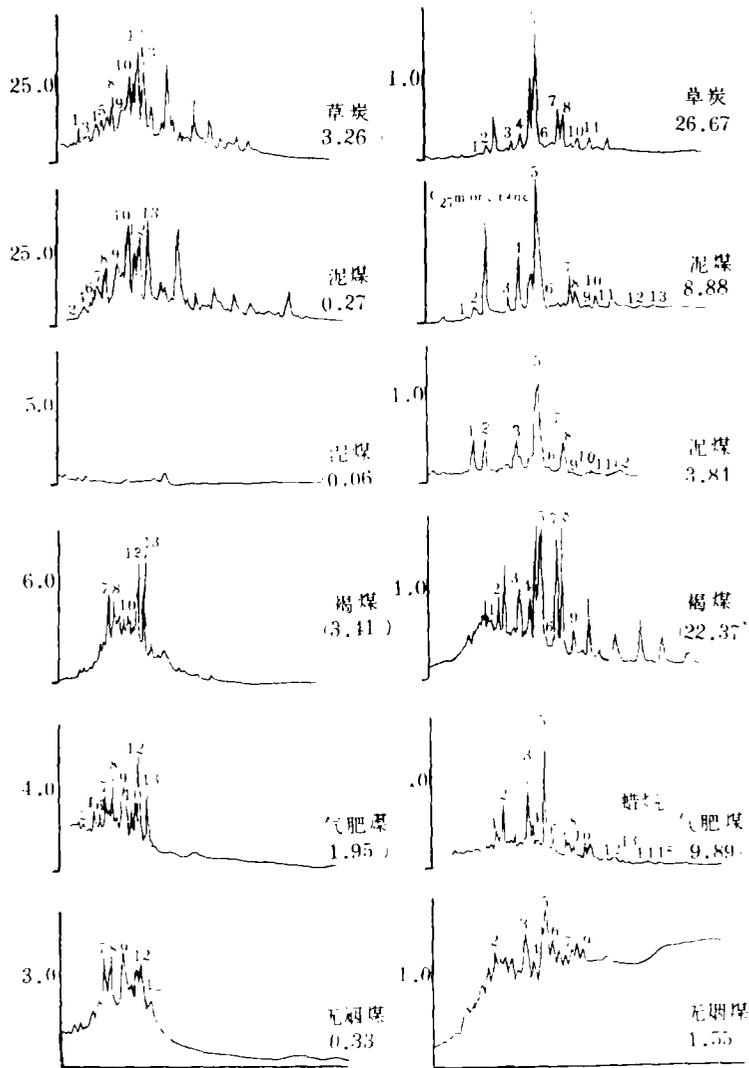
相对含量之比 ($5\beta + 14\beta - C_{28} / 5\alpha - C_{28}$) 亦随之增大 (泥煤 0.5、褐煤 0.95、气肥煤 1.87、无烟煤 2.05)。C₂₉ 甾烷两个对映异构物相对含量之比 ($5\alpha - 20S - C_{29} / 5\alpha - 20R - C_{29}$) 除泥煤 (0.53—0.68) 外, 也很类似 (褐煤 0.14、气肥煤 0.98、无烟煤 1.77), 可能是随煤化程度的增高, 甾烷由浅部的 20R 态向深部转为 20S 态。C₂₉ 甾烷和 C₃₀ 甾烷的两个立体异构物相对含量之比 (即 β 态位氢原子和 α 态位氢原子之比) 的变化趋势与甾烷相似, 但甾烷 (m/e 191) 的 T_m/T_s ($17\alpha H - C_{27} / 18\alpha H - C_{27}$)。除泥煤 (1.0—2.0) 外, 自褐煤至无烟煤逐渐降低 (3.41—1.25) (图 6)。

煤的碳同位素 $\delta^{13}C$ (PDB) 值, 自泥煤、褐煤~贫煤至无烟煤、石煤, 分别由轻 (-28.0—-29.7‰) → 重 (-20.1—-23.3‰) → 轻 (-23.3—-27.3‰); 同一样品各组分 (烷烃、芳烃、非烃、沥青质) 间的差值不大, 分别为 1.7‰、0.9—3.1‰ 和 3.2—3.4‰, 烷烃 $\delta^{13}C$ 值一般较其它组分轻。除泥煤微具烷烃 > 非烃 > 沥青质 > 芳烃外, 其余煤种各组分间的变化不明显 (图 7)。

非烃自由基浓度 (自旋数/克), 由泥煤、褐煤、长焰煤、无烟煤至石煤, 分别为接近零值、 0.37×10^{18} 、 $0.69 \times 10^{18} \sim 3.13 \times 10^{18}$ 和接近零值。沥青质的自由基浓度多比非烃高一个数量级 (图 8)。

2. 煤干酪根有机地化基本特征

随煤化程度的增高, 煤干酪根的透明度不断降低, 由透明 (泥煤) → 半透明 (褐煤、长焰煤) → 微透明 (气煤、肥煤) → 不透明 (焦煤—石煤)。无定形微粒颜色不断加深, 由褐色、褐黄色, 变为褐黑色和黑色, 石煤和煤化沥青几乎全部由黑色无定形微粒组成。泥煤—长焰煤的壳质组多发黄色和褐黄色荧光, 其余煤种基本不发荧光。



萘烷: 1—6 重排萘烷 7 5 β -C₂₇ 8 5 α -C₂₇ 9 5 β +14 β C₂₈ 10 5 α -C₂₈
 11 5 α -C₂₉ (20S) 12 5 β +14 β C₂₉ 13 5 α -C₂₉ (20R)
 藿烷: 1 Ts18 α H-C₂₇ 2 Tm17 α H-C₂₇ 3 C₂₉-17 α C₂₉-17 β 5 C₃₀-17 α
 6 C₃₀-17 β 7 C₃₁-17 α (22S) 8 C₃₁-17 α (22R) 9 C₃₁-17 β
 10 C₃₂-17 α (22S) 11 C₃₂-17 α (22R) 12 C₃₃-17 α (22S) 13 C₃₃-17 α (22R)

图6 主要煤种萘烷 (m/e217) 藿烷 (m/e191) 质量色谱图

Figure 6 Mass chromatograph of gonane (m/e217) and terpane (m/e 191) of main coal species

煤干酪根元素碳百分含量随煤化程度的增强而增高, 泥煤最低(55.33~57.77%), 煤化沥青最高(94.41%)。泥煤与褐煤间含量变化明显, 两者相差达12.34%。氢含量一般小于6%, 呈较明显的下降趋势, 以泥煤最高(6.45%), 石煤和煤化沥青最低(2.02—1.99%)。H/C原子比由泥煤(1.4左右)至石煤(0.25)呈明显的下降

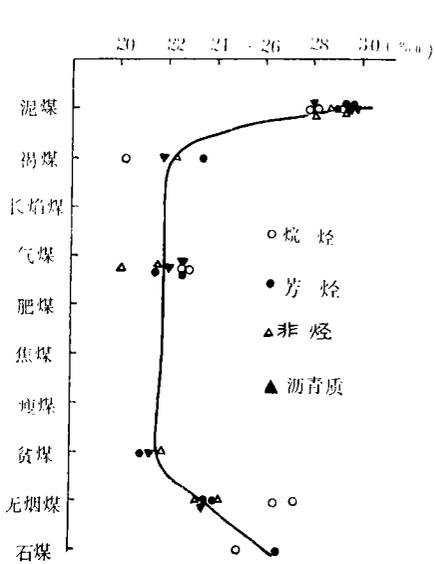


图7 不同煤种碳同位素(δ¹³C)变化曲线

Figure 7 Variation curve of carbon isotope (δ¹³C) of different coal species

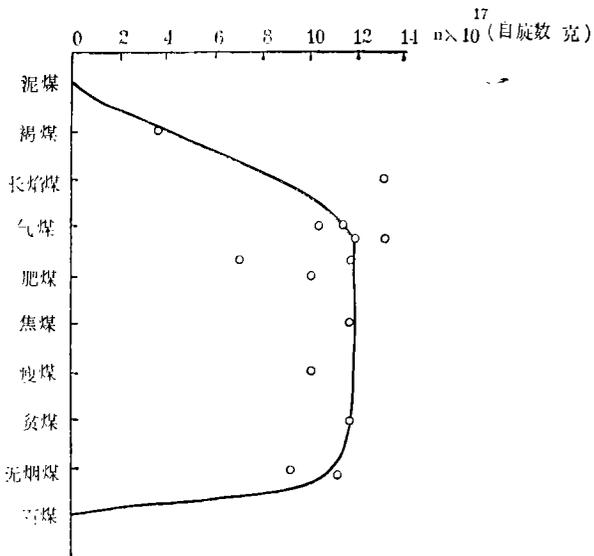


图8 不同煤种非烃自由基含量变化曲线

Figure 8 Variation curve of non-hydrocarbon free radical contents of different coal species

线性关系。氧含量自泥煤(38.46~35.79%)至石煤(4%左右)亦呈下降之势, O/C原子比也由0.50降至0.04, 以泥煤与褐煤和气煤与肥煤之间变化较大, 氧含量差值分别为10.56—13.23%和13.14%, O/C原子比差值亦分别达0.24和0.15(图9)。

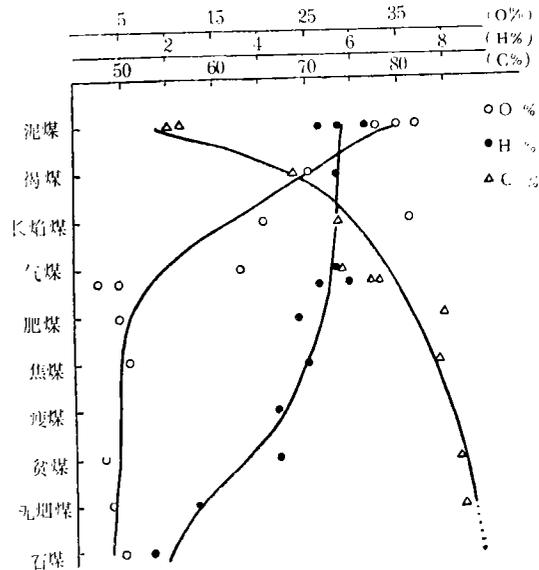


图9 不同煤种干酪根元素变化曲线

Figure 9 Variation curve of kerogen elements of different coal species

自泥煤至肥煤煤干酪根有机差热曲线热能面积较大，主要为以后峰为主的双峰型（个别为多峰型，如气肥煤），前峰逐渐降低而变为缓坡，峰温由 368℃（泥煤）升至 443℃（气肥煤），以致前峰与后峰相接，表明干酪根组分不单一，演化程度还不高。在肥煤以后，后峰仍持续升高，渐变为热能面积较小、斜率较大、两翼不对称的单峰型。后峰温值由泥煤的 473℃ 逐渐上升到无烟煤的 623℃，煤阶间基本上呈线性相关关系，相邻煤阶的温差值为 10°~20℃，表明干酪根组分逐渐变为单一，演化程度由低到高。至石煤和煤化沥青又变为双峰型、其前峰峰温较低，为 278°—283℃，而后峰（主峰）温值很高，达 703℃，前者系轻组分所致，后者为元素碳放热的结果（图 10）。

煤（干酪根）热解色谱 S_2 （热解烃）峰是，泥煤呈斜率不一的宽峰，峰顶较平滑，两翼不对称，常由数个小峰组成，热解峰面积（相当剩余生油量）大，峰温 270°—430℃。褐煤-肥煤的 S_2 峰既窄又陡，峰顶尖，两翼对称，斜率较大，峰高为峰宽的 5—10 倍，热解峰面积也较大，峰温 428—460℃。贫煤-石煤的 S_2 峰已不明显，基本上呈一直线或稍有起伏，温值 495°—500℃。这表明，在肥煤以前，热解烃产率较高，组分由复杂变为简单；在肥煤以后，热解烃产率降低，贫煤-石煤已经很低（图 4）。

3. 煤吸附烃有机地化特征

煤吸附烃含量变化较大，自泥煤至无烟煤由低变高，由 62.54 微升/公斤（泥煤）→ 122.14—568.48 微升/公斤（气煤、肥煤）→ 930.81—4190 微升/公斤（贫煤-无烟煤），直至石煤和煤化沥青才降为 1081.17—114.64 微升/公斤。其中甲烷、重烃（ $C_2 + C_3 + C_4$ ）也具类似变化趋势（表 1）。

煤吸附烃的组成有甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、乙烯、丙烯和丁烯等，其

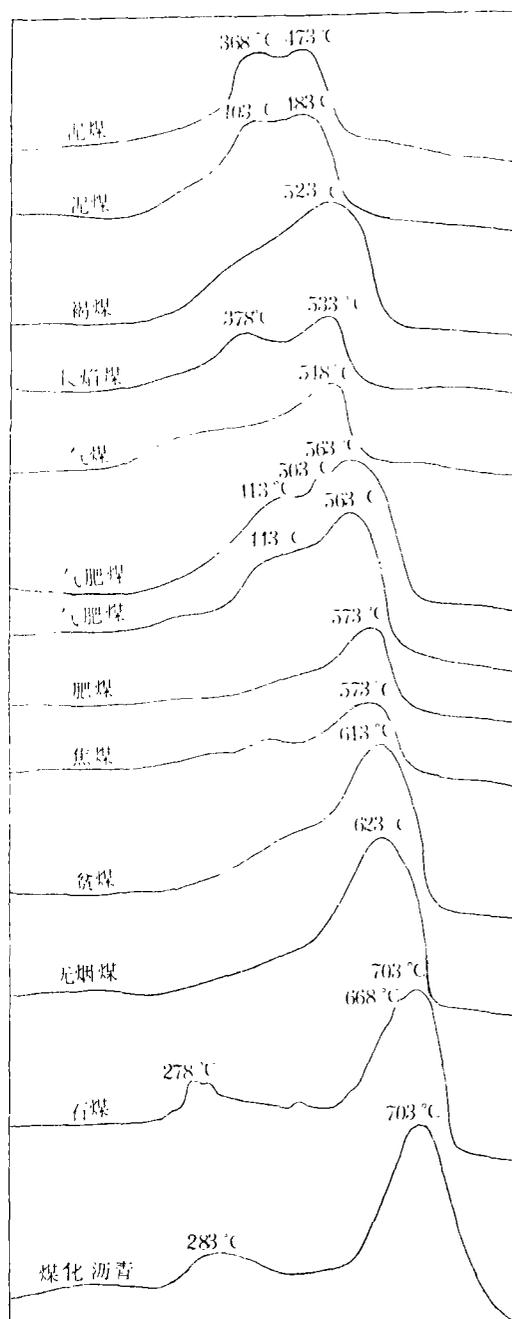


图 10 煤系列干酪根热谱图

Figure 10 Pyrolysis chromatograph of kerogen of main coal species

中以甲烷为主(75.2%—99.15%),并具有 $C_1 \gg C_2 > C_3 > C_4$ 的分布特征, $C_1/C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ 比值以气肥煤最低(75.20%),无烟煤最高(99.15%),其它煤种一般在85%—95%。

伴生烯烃仅见于泥煤、无烟煤、石煤和煤化沥青中,在烟煤中尚未发现。其含量以无烟煤最高(431.8微升/公斤),石煤次之(112.62—22.36微升/公斤),泥煤更少(10微升/公斤)、煤化沥青最低(3.28微升/公斤)同时具有其含量随烷烃增高而增高的特点。这与生油岩吸附烃的特点类似。

二、煤的演化与煤成气(油)的关系

综上所述,根据煤有机质含量、组成和结构,并结合煤演化成烃的特点,可将整个成煤过程划分为四个阶段。

1) **早期泥炭化——生物气阶段** 以植物为主的生物遗体在生物化学作用下转变为泥炭的过程,蛋白质、木质素、纤维素大量减少,同时产生了腐植酸和生物甲烷气,碳、氮含量增加,氧含量减少。泥煤的有机地化特征仍保持了原有母质类型的基本特征。如泥煤的可溶有机质含量较低,以高分子碳为主,OEP值达5以上,以长脂肪链的酯、酸结构为主,并含有与氮和共轭双键结构有关的物质(可能是叶绿素)。干酪根呈黄及橙黄色,透明度好,壳质组发黄-褐黄色荧光,元素组成中,碳、氢含量相对较低,氧含量在30%以上。热解 S_2 峰温较低,产物组分复杂。吸附烃气以甲烷为主,重烃微量且含有烯烃。

2) **中期中低煤化变质——湿气阶段** 随着埋深和温度的不断增加,煤有机质进入了热演化——沥青化作用阶段。前期以低变质的褐煤和长焰煤为代表,后期以中变质的气煤和肥煤为代表。

低煤化变质阶段的有机质,由于其埋藏较浅,地温较低,热历史较短,故其有机地化特征变化不大。可溶有机质仍以脂肪族类脂、酸为主,其中长脂链结构明显减少,而芳环结构显著增加,且以双环芳烃为主,奇偶优势降低到4~2。干酪根透明度降低,在透射光下多呈褐-褐黄色。壳质组发黄黄色荧光。元素组成中碳含量增加,氧含量降低(20%左右)。热解 S_2 峰温稍有增加,产物仍较复杂。吸附烃气仍以甲烷为主,重烃有所增加(6.39微升/公斤),烯烃缺失。

中煤化变质阶段:随着埋深(1200—3000米)和地温(约65°—125℃)的增加,有机质进入了以干酪根热裂解为主的阶段(相当于石油演化成熟的液态窗)。该阶段可溶有机质含量最高,达5%左右,脂肪族链状结构和含O、N、S等杂原子团相对减少,低分子碳部分高于高分子碳部分,轻重比大于6,主峰碳数前移,奇偶优势为1左右。稳定碳同位素($\delta^{13}C$)偏大(-20—-23‰),自由基含量增高。干酪根呈褐-褐黑色,透明度低,一般不发荧光。元素组成C达74—84%,H和O均小于6%,O/C原子比为0.05。热解 S_2 峰窄而高,峰温465℃,产物较单一。吸附烃气中的甲烷和重烃均有增加。本阶段是煤干酪根演化成烃的高潮阶段,与演化成石油烃的I型和II型干酪根相比,煤所提供的液态烃数量大大降低,除物理状态与石油抽提物相似外,其化学性质有很大区别,如粘度小,含水量高,色黑,芳烃含量高,芳烃/烷烃值较大等等。

3) **晚期的高煤化变质——干气阶段** 相当于焦煤-无烟煤阶段。随着埋深、地温的继续增大,煤干酪根进一步热裂解,已生成的大分子烃类可裂解成小分子烃或气态烃。可溶有机质含量急剧降低,芳烃进一步缩合,以叁环和多环为主。干酪根以不透明为主,呈褐色-黑色、不发荧光。元素组成碳含量增加,而H、O含量更加降低。热谱峰温很高(达623℃),热解S₂峰稍有显示,峰温达495℃。吸附烃气含量增高,无烟煤可达3758微升/公斤)其中甲烷占90—99%,并有重烃、乙烯、丙烯和丁烯伴生。

4) **末期碳化——甲烷阶段** 以皖南的石煤及其它有关的煤化沥青为代表,有机质已达更高的变质阶段,可溶有机质含量仅100~200ppm,红外、紫外已难于检出芳烃结构的特征。干酪根色黑,不透明,无荧光。元素碳含量达90%以上,H<2%,O为5.15%,热谱峰温值达702℃,吸附烃气的组分与无烟煤相似,唯含量普遍降低,异丁烷普遍缺失,在煤化沥青中也未发现正丁烷和乙烯。

总之,成煤作用的实质是以植物为主的生物遗体,首先通过泥炭化作用形成了含有O、N、S等杂原子官能团和以脂肪链的酯、酸结构为主的腐植复合体系。然后在温度、压力和时间等因素的影响下,随着水分的散失,泥煤开始了热演化。含氧官能团不断减少,脂肪族链状结构不断裂解,以苯环为主的结构不断缩合,并形成了与热演化有关的以气态为主的烃类产物。随着芳环缩合度的不断增高,结构单元的增大和芳环排列逐步规则化,最后导致了碳化以致石墨化。不过尚有二点值得强调指出:

(1) 未变质的泥煤和高变质的无烟煤、石煤与煤化沥青在母质类型、地质时代、形成条件及演化历史等方面均有很大差别,几乎无质的联系,但是它们的有机地化特征却有绝大的相似性。前者是生物遗体经生物改造后的有机质特征,而后者可能是有机质热演化末期稳定分子内部释放物的反映,两者截然不同。

(2) 关于煤湿气阶段的下限,作者认为宜大体划在肥煤与焦煤之间。主要依据是,肥煤阶段的一系列物理性质指标(如耐磨性等)均发生了方向上的转变,或称第二次煤化跃变(约在C^r87%、V^r29%、R^o_{max}1.3%)。肥煤的可溶有机质含量、烷(烃)芳(烃)比、轻重比、OEP值和干酪根元素组成的C、O/C原子比等等也发生了明显的变化。尤O/F<1.09, O/C(原子比)≤0.05等可以考虑作为划分Ⅲ型干酪根演化成熟和过熟的界限指标。在肥煤以前,镜煤最大反射率(R^o_{max}),一般比壳质组高0.5~0.6%。在肥煤阶段,壳质组的R^o_{max}才发生明显变化,并与镜质组愈来愈接近。至焦煤阶段,两者已无法区别。如果说煤沥青化作用主要与壳质组有关,那末壳质组的R^o_{max}的迅速变化,是否意味着其生油能力高潮已过而进入了过熟阶段,因此,镜质组最大反射率1.2~1.3可以作为煤湿气阶段的下限指标。

三、结 论

前述资料表明,在成煤作用的整个过程中有不同程度以气态烃为主的烃类产生。从实际意义上考虑,主要发生在湿气期和干气期两个阶段。湿气阶段除生成甲烷外,还产生相当数量的重烃,气煤和肥煤阶段还可产生少量的液态烃类。干气期主要产生大量的甲烷和一定数量的重烃和很少的以多环芳烃为主的沥青。煤和煤层的吸附能力很强,只有当煤成气量大于煤吸附气量的时候,煤成气才有可能排出。据拉特钦加(1968、1969)

的资料,认为煤成气要到焦煤阶段便开始大量排出。结合我们已经取得的部分资料,认为当煤演变到干气阶段,镜煤反射率(R°_{\max}) >1.2 时,煤成气才开始大量排出。 $R^{\circ}_{\max}=0.5\sim 1.2$ 时,不仅有气态烃的发生,而且还可能有少量液态烃的形成。排出的煤成气能否聚集成工业性气藏,还得取决于储、盖等条件。根据安徽省煤田预测资料,在埋深千米以内,气煤和肥煤达70%以上,并向深部具有煤变质程度增高和瓦斯涌出量加大的趋势。上述事实表明:安徽省两淮地区及其邻近地段的深部具备形成煤成气的雄厚物质基础,和大量排出煤成气的可能性。煤系地层中的分散有机质排气的可能性更大。上述地区的深部有可能给出数量十分可观的煤聚气。这已引起和必将引起我国能源有关部门的应有重视。

本工作一直得到程志纯的大力支持。参加有关实验工作的还有程桂英、李贵发、皮慧芳、伍思杭、周鹤林、岳向阳、王恒春、钱铭云、崔秀荣和叶丙余等同志,在此一并表示衷心感谢。

(收稿日期:82年7月28日)

参 考 文 献

- [1] 韩德馨、杨起, (1979) 中国煤田地质学, 煤炭工业出版社。
- [2] 西北大学地质系石油地质教研室, (1979) 石油地质学, 地质出版社。
- [3] 地质部石油地质中心实验室, (1978) 石油地质实验基础。
- [4] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室, (1982) 有机地球化学, 科学出版社。
- [5] 戴金星(1980) 我国煤系地层含气性的初步研究, 石油学报, 第1卷, 第1期。

RELATIONSHIP BETWEEN ORGANIC GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND COAL GASIFICATION OF MAIN COAL SPECIES IN ANHUI PROVINCE

Lin Chaolin Yao Zhiwen Wu Deyun
(Scientific Research Institute of Coal, Anhui Province)

Abstract

Anhui Province is rich in coal resources with great varieties. With a view to exploring the latency of gasified coal accumulation in the coal-bearing basin, stress is laid on the analysis of organic geochemical characteristics of the coal species concerned (Table 1, Figs. 1-11) so that the entire process of coal formation is generally divided into four stages.

The early stage of peatification, or biochemical gas stage, is a process in wh-

ich the remains of living organisms (mainly plants) are converted into humic acid in large quantities as a result of biochemical reactions. The turf contains low content of soluble organic matter and is chiefly characterized by heavy carbon, $OEP > 5$, long aliphatic chain ester/acid and N-containing conjugated double bond structures; with kerogen exhibiting yellow and orange colour, and good transparency, with shell matter group displaying yellow to brown fluorescence, low contents of C and H, but high content of O in element constituents, peak temperature for pyrolysis of S_2 being 270° – 400° C, components of the product more complicated; among the absorbed gaseous hydrocarbons methane plays a dominant role, with trace heavy hydrocarbons and presence of alkene. With the ever-increasing of ground temperature and ground pressure, commences the asphaltization process in which the pyrolysis of the kerogen type III acts as the leading part.

At the middle stage of the alteration of moderate and low coalification, or the wet gas (oil as well as gas) stage, the soluble organic matter content reaches as high as 53500 ppm and in spite of the fact that aliphatic ester/acid is still the main structure, but long aliphatic chain and O-containing complex atomic group reduce apparently, whereas the aromatic hydrocarbon structure, chiefly bicyclic and tricyclic, increase markedly, OEP reduces gradually from 5 to 1.09, light vs. heavy ratio (ΣC_{23} former/ ΣC_{24} latter) increases steadily from < 0.5 to > 6 , $\delta^{13}C$ and free radical contents being higher; kerogen turns gradually from brownish yellow to brownish black with less transparency, the fluorescence of shell matter group appears normally from brownish yellow to no fluorescence, the content of element C increases gradually, while that of element O and H decreases, peak temperature for pyrolysis of S_2 increases from 428° to 465° C, the products originally complicated becoming simpler; methane is still dominant among the absorbed hydrocarbons in which heavy hydrocarbon, however, increases somewhat, alkene is voided.

At the later stage of the alteration of high coalification, or dry gas stage, sharp decrease of the soluble organic matter content is found; aromatic hydrocarbon (chiefly tricyclic or multicycle) gets further condensed, OEP remains near 1; kerogen shows mostly brownish black to black, largely non-transparent, non-fluorescent, element C is further accumulated, elements H and O further decrease, peak of pyrolysis of S_2 gives slight demonstration with a peak temperature of 495° C; absorbed hydrocarbon content gradually increases, especially for anthracitic coal it reaches as high as 3758 μ l/kg, in which methane accounts for 90–99%, heavy hydrocarbons 373 μ l/kg, accompanied by the generation of alkene.

At the last stage of the carbonization, or the methane stage, the content of soluble organic matters is very low, only 100–200 ppm, and it is difficult to detect the aromatic hydrocarbon structure in ultra-violet spectrogram; kerogen being black in colour, non-transparent, non-fluorescent, content of element C reaches 90% and over, no sign of peak of pyrolysis of S_2 , peak temperature of pyro-

lysis-gas chromatography 702°C; the characteristics of absorbed hydrocarbon are similar to those anthracitic coal, but its contents reduce in general.

In the entire course of the formation of coal, the generation of varied degrees of hydrocarbons, chiefly gaseous, is found. In a practical sense, it takes place at the wet gas stage and the dry gas stage. At the former stage, in addition to the generation of a fair amount of methane and heavy hydrocarbons, especially during the formation of gas coal and fat coal, liquid hydrocarbons in small amount are produced; while the latter is the important stage of gasified coal accumulation, during which asphalt in small amount, chiefly of multicycle aromatic hydrocarbon structure, is produced apart from a huge amount of methane and a certain amount of heavy hydrocarbons.

So far as the dividing line between the wet gas stage and the dry gas stage is concerned, taking into consideration the index for a series of physical properties of the fat coal as well as the obvious alterations frequently taking place in connection with its organic geochemical characteristics, the writers are of the opinion that the dividing line between the fat coal and the coke coal represents practically that between the wet gas stage and the dry gas stage, or to put it more concretely, such values as $OEP < 1.09$, O/C (atomic ratio) ≤ 0.05 , maximum reflection rate of lustrous matter group ($R^{\circ} \max$) 1.2-1.3 may be regarded as the dividing line index for the evolutive maturation or over-maturation of the kerogen type I.

In view of the strong absorbing power of coal and coal seams, only at the time when the "gas-coal" balance system is destroyed, can the gasified coal be expelled. It is believed, according to the information of this paper, that gasified coal will not begin to expel in large volume before coke coal stage is reached.

Taking into account such a actual condition in Anhui province, the prevalence of gas coal in the shallow part of the coal-bearing basin, and the growing trend of the degree of coal alteration and of the gushing of gas, manifestly indicate that there is not only an abundant materials ground for coal gasification but also great latency for the gasified coal emission in large volume in the depth of the coal-bearing basin in the Huainan and Huaibie areas in Anhui Province, the situation will no doubt arouse the attention to the energy department concerned in our country. It has to be pointed out, however, that whether or not such a gasified coal can be so accumulated as to turn out eventually to be industrial reserve, also depends upon tectonics, reservoirs and coverings, which necessitate specific analysis and should in no case be lumped together.