

文章编号: 0253-2697(2024)05-0787-17 DOI:10.7623/syxb202405003

三塘湖盆地侏罗系富油煤特征及沉积环境控制

师庆民¹ 赵奔¹ 王双明¹ 李新² 李春昊¹ 韩波²
米奕臣¹ 何羽飞² 蔡玥¹ 张哲豪² 冀瑞君³

(1. 西安科技大学地质与环境学院 陕西西安 710054; 2. 中国石油集团测井有限公司 陕西西安 710077;
3. 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司 陕西西安 710100)

摘要:新疆地区广泛分布通过低温热解提取油气的富油煤资源,但其在不同沉积位置的热解焦油产率存在较大差异,制约了富油煤精细勘查评价。以三塘湖盆地八道湾组和西山窑组煤样为研究对象,在充分认识以亚甲基、次甲基等形式存在的脂肪链结构是富油煤关键微观特点的基础上,阐释了煤显微组分的微观分子结构特点及其对焦油产率的影响,揭示了泥炭沼泽环境对煤分子结构及其焦油产率的控制规律。研究表明:镜质组的长链脂肪结构更加丰富有利于提高煤焦油产率,覆水较深、还原性强、植物组织结构降解程度高的泥炭沼泽环境形成的富油煤包含更多的脂肪氢结构,尤其是亚甲基和次甲基结构等,从而产出更高的热解焦油。八道湾组煤具备上述关键物质特点及成煤环境特点,从而比西山窑组煤具有更高的焦油产率。同时,不同成煤期植物类型及其对古地温的热演化响应差异也是值得探讨的问题。

关键词:富油煤;微观分子结构;显微组分;成煤环境;三塘湖盆地

中图分类号:TE121.3

文献标识码:A

Characteristics and sedimentary environment control of Jurassic tar-rich coal in Santanghu Basin

Shi Qingmin¹ Zhao Ben¹ Wang Shuangming¹ Li Xin² Li Chunhao¹ Han Bo²
Mi Yichen¹ He Yufei² Cai Yue¹ Zhang Zhehao² Ji Ruijun³

(1. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Shaanxi Xi'an 710054, China;
2. China National Logging Corporation, Geological Research Institute, Shaanxi Xi'an 710077, China;
3. Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Shaanxi Xi'an 710100, China)

Abstract: Tar-rich coal resources are widely distributed in Xinjiang region, from which oil and gas can be extracted through low-temperature pyrolysis. However, there is a great difference in the pyrolytic tar yield at different sedimentary locations, restricting the fine exploration and evaluation of tar-rich coal. This paper is a case study of coal samples extracted from Badaowan Formation and Xishanyao Formation in Santanghu Basin. Based on fully understanding of the aliphatic chain structure in the form of methylene and methyne as a key microscopic characteristic for tar-rich coals, the paper illustrates the molecular structural features of coal macerals and the effect of coal macerals on tar yield, and reveals the control law of peat bog environment on the coal molecular structure and tar yield. The results indicate that more long-chain aliphatic structures of vitrinites can help increase coal tar yield, and the tar-rich coal formed in the peat bog environment characterized by high water levels, strong reducing conditions and high-degree plant tissue degradation contains more aliphatic hydrogen structures, especially methylene and methyne structures, thus producing high-yield pyrolytic tar. The coal in Badaowan Formation processes the above characteristics of key substances and a coal-forming environment so that it has a higher tar yield than that in Xishanyao Formation. Meanwhile, plant types at different coal-forming stages and differences in their responses to the thermal evolution of paleotemperature are also worth discussing.

Key words: tar-rich coal; molecular structure; maceral; coal-forming environment; Santanghu Basin

引用:师庆民,赵奔,王双明,李新,李春昊,韩波,米奕臣,何羽飞,蔡玥,张哲豪,冀瑞君. 三塘湖盆地侏罗系富油煤特征及沉积环境控制[J]. 石油学报, 2023, 45(5): 787-803.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 42272209)、陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JLM-12)和中国石油天然气集团有限公司委托项目(2021DJ3805)资助。

第一作者:师庆民,男,1990年2月生,2018年获中国矿业大学博士学位,现为西安科技大学副教授,主要从事富油煤地质研究与开发工作。Email: qmshi@xust.edu.cn

通信作者:王双明,男,1955年5月生,1983年获武汉地质学院北京研究生部硕士学位,现为中國工程院院士、西安科技大学教授、博士生导师,主要从事煤炭地质及矿区生态保护研究。Email: sxmtwsm@163.com

Cite: SHI Qingmin, ZHAO Ben, WANG Shuangming, LI Xin, LI Chunhao, HAN Bo, MI Yichen, HE Yufei, CAI Yue, ZHANG Zhehao, JI Ruijun. Characteristics and sedimentary environment control of Jurassic tar-rich coal in Santanghu Basin[J]. Acta Petrole Sinica, 2023, 45(5): 787-803.

中国赋存丰富的富油煤资源,其潜在油、气资源量分别高达 $500 \times 10^8 \text{ t}$ 、 $75 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[1]。巨大的油气资源潜力对提高中国油气自给能力意义重大^[2-3]。中国新疆地区广泛分布富油煤资源。根据前人研究,新疆侏罗系煤具有高挥发分、高镜质组含量的特征^[4],也是准噶尔盆地南部和吐哈盆地的油气源岩^[5-6]。煤的生油气能力主要取决于煤中富氢显微组分含量^[7-8],新疆地区八道湾组煤中含有大量的基质镜质体以及一定含量的壳质组,普遍具有较高的液态烃产率;而西山窑组煤样壳质组含量低,更偏向于生气^[9]。

富油煤以低温热解方式提取其中油气组分,通常以焦油产率作为富油煤资源评价指标。热解油气产出本质上受煤分子结构控制,尤其与烃类结构关系密切^[10-12]。Qin 等^[13]发现亚甲基(CH_2)碳和次甲基(CH)碳的含量可直接影响焦油产率,这主要由于短的脂肪链、多分支的分子结构可以降低有机质热解过程中的解离能^[10]。然而,不同成煤环境对煤分子结构及其演化具有显著控制作用,进而影响煤的焦油产率。

尽管前人对新疆地区侏罗系煤已有深入研究^[14],但针对富油煤热解油产出规律的关键物质结构及其沉积环境控制的研究鲜有报道。笔者以新疆地区三塘湖盆地八道湾组和西山窑组煤为研究对象,深刻剖析了沉积环境、煤分子结构和焦油产率三者的内在联系,以期阐释富油煤赋存的沉积环境控制机理。

1 地质背景

三塘湖盆地位于中国新疆维吾尔自治区的东北部,北与蒙古接壤,南隔巴里坤盆地与吐哈盆地相望,西邻准噶尔盆地^[15-16],属于在古生代造山带之上发育二叠系—新生界陆相沉积为特点的复合叠置盆地^[17]。受到 SN 方向挤压作用,三塘湖盆地由北向南可划分为东北逆冲推覆带、中央凹陷带、西南逆冲推覆带 3 个一级构造单元^[18-19]。中央凹陷带是侏罗系煤层的主要赋存区,研究区主要集中在中央凹陷带的条湖凹陷(图 1)。

三塘湖盆地在侏罗纪总体处于温热的亚热带气候,具有从早侏罗世温暖潮湿向晚侏罗世半干旱—干旱转化的特征^[20]。尽管早侏罗世盆地总体表现为缓慢的沉降,但汉水泉凹陷、条湖凹陷和淖毛湖凹陷以外的地区仍位于高地,从而遭受剥蚀,导致八道湾组在盆地局部发育。同时北陡南缓的盆地格局以及受到北侧物源供给的控制,在近物源端湖泊水体变浅,泥炭沼泽发育,主要聚煤环境为曲流河沉积以及滨湖—浅湖沉

积^[21]。西山窑组沉积期,盆地受到燕山运动影响,条湖凹陷基底上升,与马朗凹陷连通,湖盆范围明显扩大、水体变浅。在该时期经历削高填低过程后,各凹陷区进一步填充夷平,故而在该时期发育大面积、大规模的聚煤作用^[22]。水体的变浅致使湖盆演变为浅湖洼陷,盆地内三角洲逐渐废弃,该时期聚煤环境主要为三角洲相和滨湖—浅湖亚相^[23]。

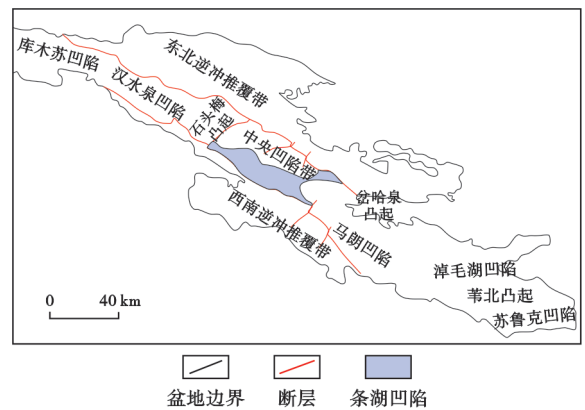


图 1 三塘湖盆地构造单元

Fig. 1 Tectonic units of Santanghu Basin

2 实验样品与方法

2.1 取样

实验样品取自新疆三塘湖盆地,分别是侏罗系八道湾组和西山窑组煤,煤级差异较小。煤层具体取样标准参照 GB/T 474—2008^[24],采集煤样后及时用保鲜膜封存运往实验室,之后粉碎至不同目数以备后续进一步分析。具体工业分析和元素分析结果见表 1,其中工业分析方法依据 GB/T 212—2008^[25],元素分析方法依据 GB/T 31391—2015^[26]。

2.2 实验

2.2.1 电感耦合等离子体质谱分析

微量元素测量之前需对样品进行灰化处理,加氢氟酸、硝酸、高氯酸消解并驱除高氯酸,用王水溶解残渣后转移到聚乙烯试管中,之后将硝酸稀释至 1/1000 浓度,最后利用美国赛默飞公司生产的 X Series II 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定样品中的微量元素含量。

2.2.2 傅立叶变换红外吸收光谱分析

测定煤样红外光谱时,需将煤样和溴化钾放置在 105 °C 干燥箱中烘干 12 h,再以 1:100 的比例混合研磨 10 min,倒入模具内对其施加 10 MPa 压力,压至圆

表 1 煤样基础测试分析数据

Table 1 The date of proximate analysis and ultimate analysis

样品	$M_{ad}/\%$	$A_d/\%$	$V_{daf}/\%$	$C_{ad}/\%$	$C_{daf}/\%$	$H_{daf}/\%$	$N_{daf}/\%$	$O_{daf}/\%$	$S_{t,daf}/\%$	镜质组/ %	惰质组/ %	壳质组/ %
B56	4.16	2.38	53.08	43.90	77.01	6.03	0.83	15.98	0.15	87.50	0	12.50
B57	4.11	2.21	50.48	46.44	77.00	5.82	0.85	16.17	0.16	90.99	0	9.01
B58	4.21	1.57	50.19	46.97	77.44	6.21	0.72	15.47	0.15	95.73	0.47	3.79
B59	3.44	1.76	51.55	45.96	76.93	6.07	0.78	16.06	0.16	88.89	7.41	3.71
B60	3.04	5.55	57.41	39.01	76.61	6.81	0.83	15.56	0.19	85.10	0.48	14.42
B61	2.98	12.39	55.46	37.86	74.80	6.19	1.20	17.19	0.62	86.80	3.55	9.64
B62	2.66	2.75	61.74	36.22	77.93	7.50	0.88	13.42	0.27	75.74	0.50	23.76
X45	10.24	4.61	28.10	61.56	80.45	3.48	0.72	15.22	0.13	3.79	95.26	0.95
X46	8.27	3.70	29.77	62.04	79.51	3.80	0.72	15.83	0.14	16.75	82.76	0.49
X47	5.16	22.86	48.46	37.71	73.35	3.50	0.68	22.36	0.11	24.60	74.33	1.07
X48	9.11	5.28	35.38	55.63	77.64	4.16	0.96	17.09	0.15	50.00	48.60	1.40
X49	7.97	2.91	31.72	61.01	79.04	3.98	0.85	15.96	0.17	7.25	92.27	0.48
X50	8.98	6.99	31.08	58.35	78.83	4.08	0.80	16.11	0.18	12.44	86.57	1.00
X51	9.54	5.81	32.19	57.78	78.52	3.92	0.87	16.47	0.22	20.83	78.70	0.46
X52	7.96	3.28	29.20	63.03	79.78	3.82	0.63	15.66	0.11	5.63	93.90	0.47
X53	8.26	3.95	32.06	59.87	77.89	3.80	0.84	17.34	0.12	10.00	89.50	0.50
X54	9.21	3.70	33.67	58.00	78.51	4.22	0.77	16.36	0.15	51.18	47.39	1.42

注: B56—B62 为八道湾组样品; X45—X54 为西山窑组样品; M_{ad} —空气干燥基的水分; A_d —干基的灰分; V_{daf} —干燥无灰基的挥发分; C_{ad} —空气干燥基的固定碳; C_{daf} —干燥无灰基的碳; H_{daf} —干燥无灰基的氢; N_{daf} —干燥无灰基的氮; O_{daf} —干燥无灰基的氧; $S_{t,daf}$ —干燥无灰基的全硫。

形薄饼状,最后放入测试模具中。红外实验使用德国 Bruker 生产的 INVENIO 红外光谱仪,扫描范围设置为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,分辨率为 4.0 cm^{-1} 。对红外光谱进行分峰拟合,具体的峰位归属见表 2。

表 2 红外光谱吸收峰归属

Table 2 Assignment of FTIR spectral absorption peaks

官能团	波数/ cm^{-1}
CH_3 不对称伸缩振动	2940~2980
CH_2 不对称伸缩振动	2900~2940
CH 伸缩振动	2870~2900
CH_2 对称伸缩振动	2840~2870
CH_3 对称伸缩振动	2800~2840
C=O	1620~1720
芳香 C=C	1610
CH_2 和 CH_3 不对称变形振动	1400~1520
CH_3 对称变形振动	1350~1400
C—O 苯酚	1170
烷基和乙醚	1010~1100

2.2.3 碳核磁共振(^{13}C CP/MS NMR)实验

^{13}C CP/MS NMR 实验使用德国 Bruker 生产的 AVANCE III 600 型核磁共振仪,仪器使用高分辨率 3.2 mm 双共振 Mas 探头,转子转速为 4 100 Hz, ^{13}C 检测频率为 25.152 MHz,脉冲为 $4\ \mu\text{s}$,脉冲延迟时间为 1 s。同样对 ^{13}C -NMR 图谱进行拟合,相关峰位见表 3。

2.2.4 显微组分测定

显微组分的识别需选取 20~80 目样品制备煤岩光片,依据 GB/T 8899—2013^[27],在油浸反射光下使用光学显微镜观察亚显微组分的具体形态,依据 Pickel 等^[28]

表 3 ^{13}C -NMR 碳官能团化学位移归属Table 3 Assignments of carbon functional group chemical shifts using ^{13}C -NMR

碳官能团	化学位移/ 10^{-6}	符号
脂肪族甲基(R— CH_3)	0~17	
芳香环上的甲基(Φ — CH_3)	17~24	f_a^*
亚甲基(CH_2)	24~37	f_{al}^H
次甲基(CH)季碳(C)	37~52	f_{al}^D
甲氧基	52~69	
环状烃中与氧结合的脂族碳(R—O—R)	69~94	f_{al}^O
质子化芳香碳(FaroH)	94~125	f_a^H
桥接芳香碳(FaroB)	125~134	f_a^B
侧支芳香碳(FaroS)	134~148	f_a^S
氧基取代芳香碳(FaroP)	148~165	f_a^P
羧基碳(COO)	165~190	
羰基碳(C=O)	190~240	f_a^c

对显微组分和矿物做出的识别和定量统计。根据煤中亚显微组分的含量计算出 TPI、GI、GWI 和 VI 4 种煤相参数,以便进一步研究并确定煤相。

植物保存指数(TPI)用有结构的组分和无结构的组分之比表示。其数值常用来指示植物组织的保存情况和 pH 值等^[29]。

凝胶化指数(GI)用凝胶化的组分和丝碳化的组分之比来表示,其值指示凝胶化的程度^[29]。

地下水流动指数(GWI)是用强凝胶化的组分和矿物除以弱凝胶化的组分,其值用来指示矿物含量和地下水水位变化情况^[30]。

植被指数(VI)表征成煤植被类型和保存情况。因团块镜质体、树脂体和木栓质体含量低,其值和 TPI

值接近。其高值常指示成煤植被中木本组织较多^[30]。

2.2.5 格金千馏

依据标准 GB/T 1341—2007^[31],测定煤样焦油产率,将装有 20 g 煤样的干馏管放入 300 °C 预热炉中,再以 30 °C/min 的升温速率加热至 600 °C。热解产物通过干馏管流入锥形瓶,随后往装有热解产物的锥形瓶中加入 50 mL 二甲苯,并将锥形瓶放置加热炉上旋蒸直至水分滴定管中液面不再上升。实验结束后根据样品热解水分产率计算样品的焦油产率和半焦产率。

$$TPI = \frac{\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{丝质体} + \text{半丝质体}}{(\text{基质镜质体} + \text{碎屑镜质体} + \text{胶质镜质体} + \text{团块镜质体} + \text{惰质碎屑体} + \text{粗粒体})} \quad (1)$$

$$GI = \frac{\text{镜质组} + \text{粗粒体}}{\text{丝质体} + \text{半丝质体} + \text{惰质碎屑体}} \quad (2)$$

$$GWI = \frac{\text{碎屑镜质体} + \text{胶质镜质体} + \text{团块镜质体} + \text{黏土矿物} + \text{石英}}{\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{基质镜质体}} \quad (3)$$

$$VI = \frac{(\text{结构镜质体} + \text{均质镜质体} + \text{团块镜质体} + \text{丝质体} + \text{半丝质体} + \text{树脂体} + \text{木栓质体})}{(\text{基质镜质体} + \text{碎屑镜质体} + \text{惰质碎屑体} + \text{壳质碎屑体} + \text{孢子体} + \text{角质体})} \quad (4)$$

3 实验结果

3.1 焦油产率

八道湾组煤与西山窑组煤焦油产率(Tar, ad)范围分别是 9.1%~23.8%和 1.7%~4.4%(图 2),平均值分别为 14.5%和 2.9%。根据《矿产资源工业要求手册(2014 年修订本)》^[32],八道湾组煤为富油煤和高油煤,而西山窑组煤为含油煤。

3.2 煤岩学分析

煤显微组分类型和成分可反映成煤环境和植物群

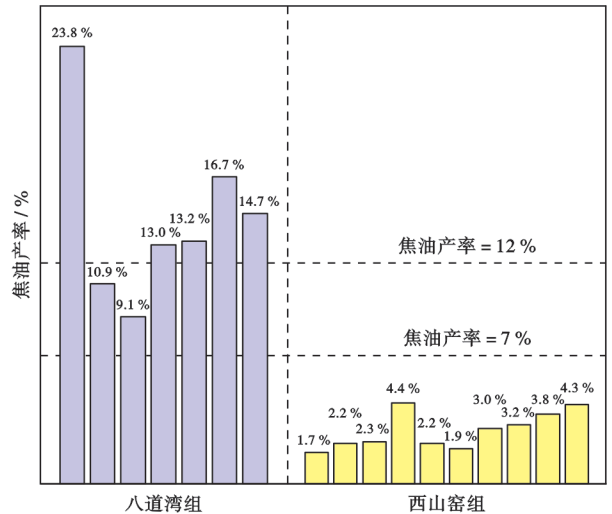


图 2 八道湾组和西山窑组煤焦油产率分布

Fig. 2 Coal tar yield distribution of Badaowan and Xishanyao formations

落的类型^[33]。从宏观煤岩类型角度,八道湾组煤岩类型多为光亮煤,西山窑组煤岩类型主要为半暗煤和暗淡煤。从显微组分角度来看,八道湾组煤以镜质组为主,平均含量为 85.44%,壳质组平均含量为 10.75%,说明八道湾组成煤期经历了较强的凝胶化作用;西山窑组煤惰质组占主体地位,平均含量为 76.96%,壳质组含量最少,平均含量为 0.80%。

八道湾组煤中亚显微组分以基质镜质体为主,均质镜质体次之并含有一定量的角质体和孢子体。镜质体中夹杂壳质组是较为常见的,图 3(c)—图 3(f)中基质镜质体上均有角质体以及孢子体的分布。角质体主要以条带状存在,且一侧多为锯齿状,孢子体则表现为中空

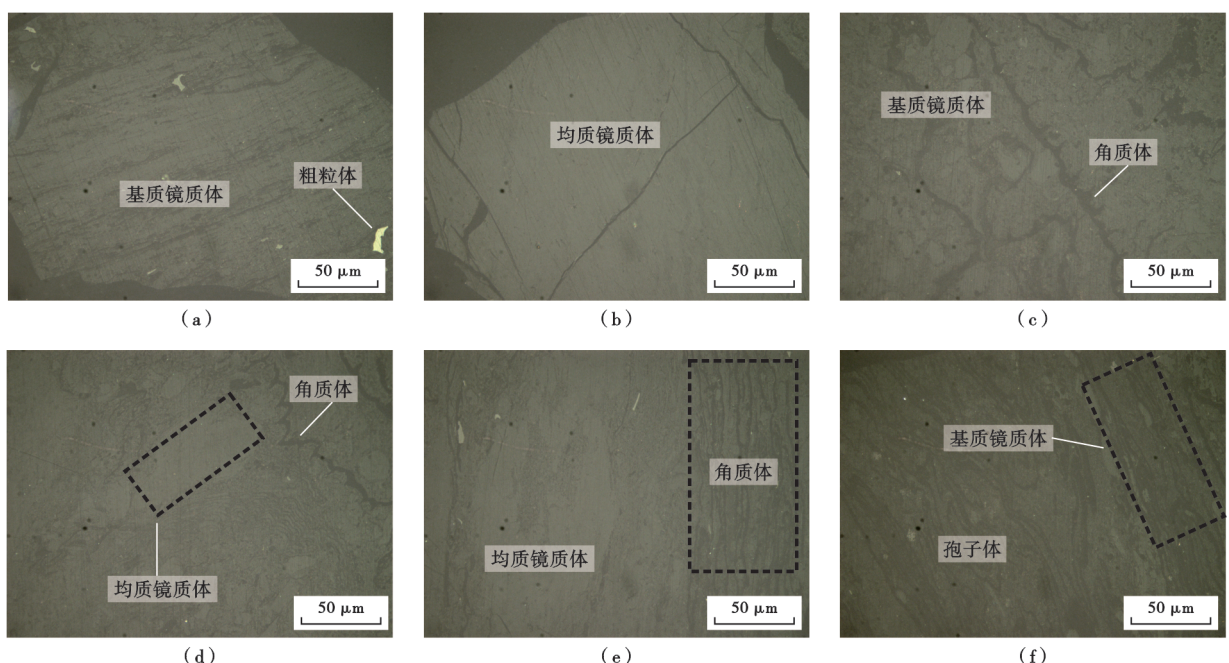


图 3 八道湾组煤样显微组分特征

Fig. 3 Maceral characteristics of coal sample for Badaowan Formation

形。据图 4 可以看出,八道湾组煤中基质镜质体平均含量可达 71.9%,高含量的基质镜质体表明在成煤过程中原始成煤植物遭受严重的分解,并经历了较强的凝胶化作用^[34]。西山窑组煤以半丝质体为主,丝质体和基质镜质体次之,还存在少量的碎屑惰质体和孢子体(图 4)。半丝质体[图 5(b)、图 5(d)]反射率介于镜质体和丝质体之间,丝质体在反射光下呈现灰白色,具有较高的反射率且细胞结构保存较好[图 5(a)—图 5(d)]。结构镜质体表现出不同尺寸和不同形状的细胞壁,反射率较低[图 5(f)]。高含量的半丝质体表明煤样在煤化过程中可能遭受轻微的氧化过程,同时碎屑惰质体的存在(图 4)表明,西山窑组沉积期成煤环境水动力条件发生波动,从而导致其成分较为复杂。显微组分作为煤热解生油的物质基础,八道湾组和西山窑组煤层虽同属侏罗系煤,但两者显微组分构成及含量却相差甚远,这应该是导致两者焦油产率差异较大的原因所在。

3.3 无机地球化学

煤中微量元素含量在时空分布上十分不均,Dai 等^[35]依据富集系数将煤中微量元素含量与世界硬煤中微量元素含量^[36]进行对比,将富集程度划分为 5 类:富集系数<0.5 为亏损,0.5<富集系数<2.0 为正常,2<富集系数<5 为轻度富集,5<富集系数<10 为富集,10<富集系数<100 为高度富集,富集系数>100 为异常富集。从图 6(a)可以看出,八道湾组煤中轻度富集的微量元素为 Sr、Co、Ni、Nb、Ba,其元素含量均接近世界煤均值,其余元素表现出相应的亏损。西山窑组煤中轻度富集的微量元素为 Sr、Ba、Nb,其元素含量均接近世界煤均值,其余元素均表现相应的亏损[图 6(b)]。

微量元素对于环境较为敏感,可通过敏感元素的指数关系进行古环境的分析以及判别^[37]。由于 Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 溶解度的差异,Sr/Ba 和 Sr/Cu 比值可用于分析

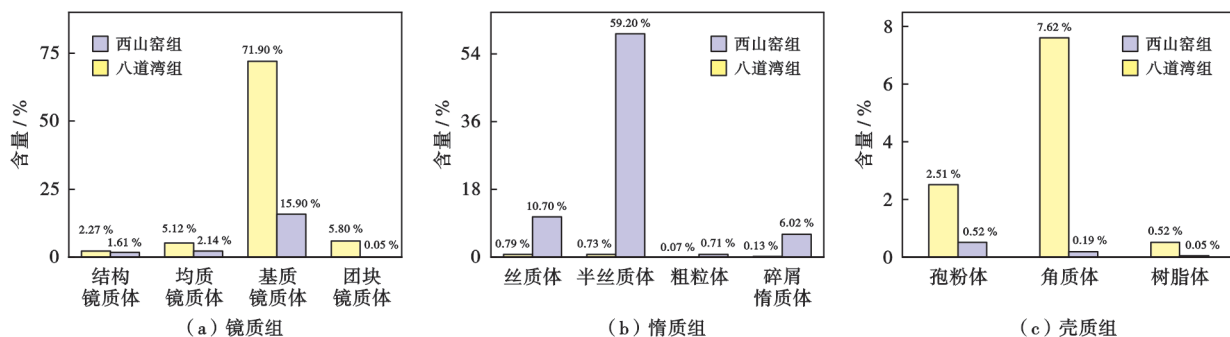


图 4 八道湾组和西山窑组煤亚显微组分分布

Fig. 4 Distribution of coal submaceral groups in the Badaowan and Xishanyao formations

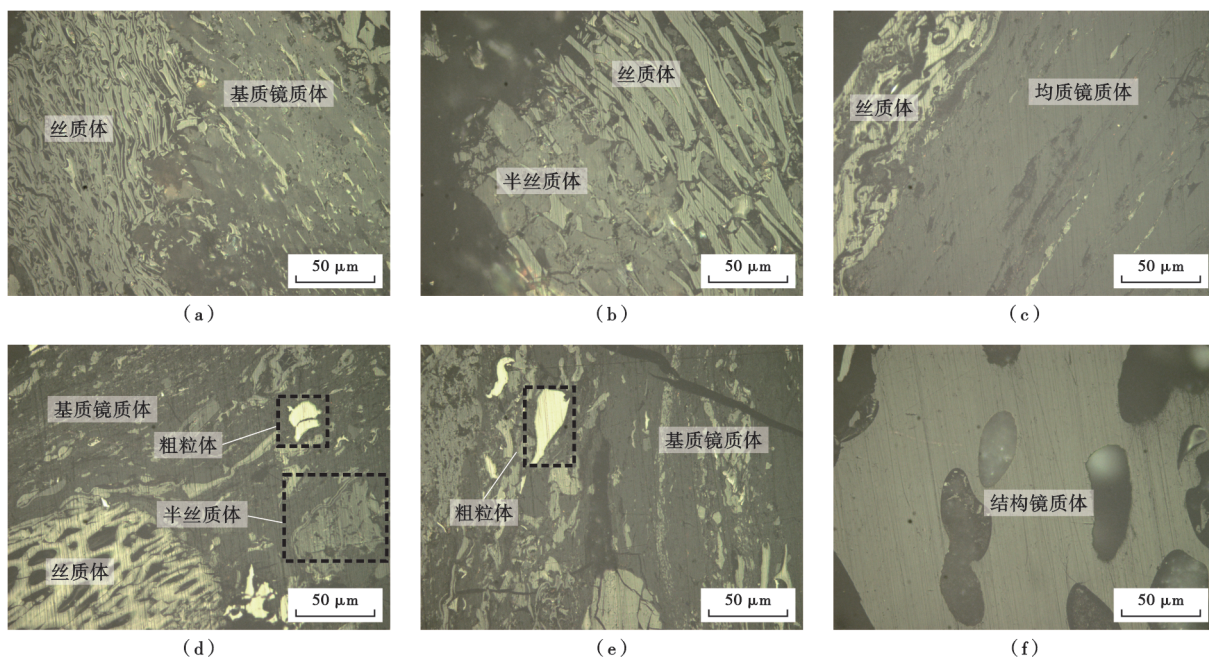


图 5 西山窑组煤样显微组分特征

Fig. 5 Maceral characteristics of coal sample for Xishanyao Formation

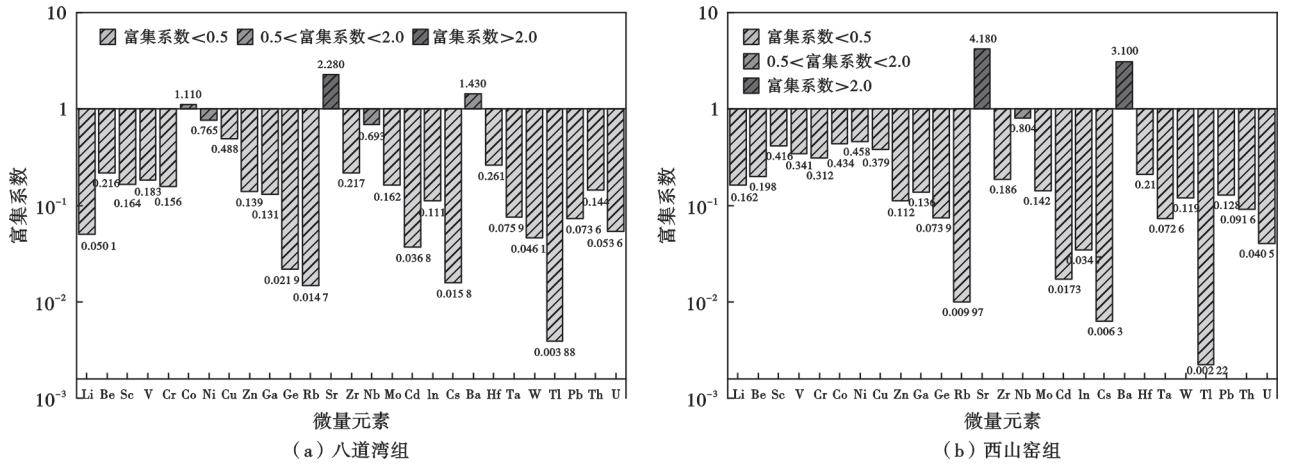


图6 八道湾组和西山窑组煤微量元素富集特征

Fig. 6 Enrichment characteristics of trace element for the coal samples of Badaowan and Xishanyao formations

古气候和古温度^[38-39];Cu/Zn、U/Th、Ni/Co、Ce/La 比值等可反映古沉积环境中氧化还原条件的变化^[40],其中 Cu/Zn、U/Th、Ni/Co 高值指示还原性更强的环境。当 Ce/La<1.5 时,为富氧环境;当 1.5<Ce/La<2.0,为弱氧化—弱还原环境;当 Ce/La>2.0 时,为厌氧环境^[41]。Ce/La 比值越高,指示该环境氧化性越强。八道湾组煤微量元素参数 Sr/Ba、Sr/Cu、Cu/Zn、U/Th、Ni/Co、Ce/La 的平均值分别为 1.066、55.400、7.740、0.280、6.610 和 2.050。西山窑组煤微量元素参数 Sr/Ba、Sr/Cu、Cu/Zn、U/Th、Ni/Co、Ce/La 的平均值分别为 0.982、181.730、2.250、0.290、4.470 和 2.090;八道湾组煤 Sr/Cu 比值低于西山窑组煤,而 Sr/Ba、Cu/Zn、Ni/Co 比值高与西山窑组煤,就成煤环境而言,总体反映出八道湾组沉积期沼泽覆水深度更

大,低位沼泽更为发育^[42]。

稀土元素具有特殊的化学性质,其在成岩过程中能够稳定存在,所以对成煤环境以及揭示物源方面有很好的指示意义^[43]。由于钇元素原子结构与镧系元素相似,通常将镧系元素和元素钇在一起分析^[44],简称 REY。据表 4 可知,八道湾组和西山窑组煤中的 ΣREY 平均值分别为 21.95 μg/g 和 25.02 μg/g,低于世界煤中的 ΣREY 含量 68.4 μg/g^[36],远低于中国煤中的 ΣREY 含量 138.47 μg/g^[45]。为了方便描述稀土元素在煤中的分布,笔者对稀土元素的分类采用三分法,将 Y 放置在 Dy 和 Ho 之间^[46],将 La、Ce、Pr、Nd、Sm 划分为轻稀土, Eu、Gd、Tb、Dy、Y 划分为中稀土, Ho、Er、Tm、Yb、Lu 划分为重稀土。八道湾组和西山窑组煤轻稀土平均含量分别为 17.30 μg/g、18.98 μg/g;中稀

表4 八道湾组和西山窑组煤样中的稀土元素浓度

Table 4 The concentrations of rare earth elements in coal samples of Badaowan and Xishanyao formations

样品	稀土元素浓度/10 ⁻⁶															δEu	δCe	δCe/δEu	ΣREY
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
B56	0.92	2.14	0.25	1.05	0.21	0.06	0.19	0.03	0.13	0.72	0.03	0.09	0.01	0.09	0.01	0.66	1.10	1.65	5.94
B59	0.99	2.27	0.26	1.10	0.22	0.07	0.19	0.03	0.14	0.66	0.03	0.08	0.01	0.08	0.01	0.68	1.11	1.63	6.15
B60	3.98	7.03	0.70	2.64	0.47	0.13	0.42	0.06	0.29	1.23	0.05	0.15	0.02	0.14	0.02	0.57	1.03	1.82	17.34
B61	6.79	15.73	1.87	7.34	1.57	0.35	1.20	0.19	0.92	3.27	0.16	0.46	0.08	0.49	0.07	0.50	1.08	2.16	40.47
B62	8.07	12.41	1.43	5.95	1.12	0.33	1.33	0.17	0.93	6.93	0.19	0.49	0.07	0.37	0.05	0.62	0.90	1.43	39.84
X45	1.57	3.26	0.39	1.63	0.32	0.13	0.26	0.04	0.19	0.74	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	0.92	1.02	1.12	8.75
X46	1.02	2.15	0.26	1.04	0.22	0.11	0.21	0.03	0.16	0.77	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	1.08	1.02	0.95	6.20
X47	1.05	2.33	0.29	1.29	0.29	0.13	0.29	0.04	0.20	1.19	0.04	0.12	0.02	0.10	0.02	1.02	1.04	1.03	7.40
X48	5.00	10.13	0.95	2.89	0.39	0.15	0.37	0.06	0.29	0.95	0.05	0.12	0.02	0.11	0.02	0.71	1.14	1.61	21.50
X49	2.40	3.49	0.32	1.16	0.18	0.10	0.20	0.03	0.14	1.00	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	1.06	0.98	0.92	9.26
X50	17.65	43.11	4.90	20.78	5.13	1.53	5.08	0.79	4.81	16.64	0.84	2.25	0.32	1.80	0.24	0.71	1.14	1.60	125.87
X51	5.16	14.78	1.79	8.12	2.04	0.59	1.89	0.30	1.69	6.11	0.29	0.68	0.10	0.62	0.08	0.69	1.19	1.72	44.25
X52	0.23	0.48	0.06	0.24	0.07	0.06	0.07	0.01	0.08	0.40	0.02	0.04	0.01	0.05	0.01	2.17	1.04	0.48	1.82
X53	1.44	2.91	0.35	1.60	0.33	0.13	0.29	0.04	0.22	0.98	0.04	0.10	0.01	0.09	0.01	0.88	1.01	1.15	8.56
X54	4.65	7.20	0.65	1.90	0.26	0.11	0.26	0.04	0.23	0.98	0.04	0.13	0.02	0.14	0.02	0.75	1.01	1.36	16.63

注: B56—B62 为八道湾组样品; X45—X54 为西山窑组样品。

土平均含量分别为 $3.99 \mu\text{g/g}$ 、 $5.11 \mu\text{g/g}$,重稀土平均含量分别为 $0.65 \mu\text{g/g}$ 、 $0.93 \mu\text{g/g}$ 。总体来看,西山窑组煤稀土元素含量略高于八道湾组煤样,两者整体表现出轻稀土相对富集分布特征。

3.4 傅立叶变换红外吸收光谱分析

红外光谱可有效解析煤中官能团的分布状态,现已被广泛应用于煤岩大分子结构测试中^[47]。依据前人的研究,煤样的傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)谱图按照吸收峰分布可分为4个区间,由此对煤中官能团进行半定量分析,分别为 $3600\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 的羟基官能团, $3000\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 的脂肪烃结构, $1800\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的含氧官能团

以及 $900\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 的芳香结构^[48]。所有样品的 FTIR 谱如图 7 所示,根据不同的煤层将其划分为两个部分,可以清楚地看出这些煤样的特征吸收带是相似的,但不同煤层的峰面积还是有较为显著的差别, $2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 处八道湾组脂肪族的 C—H 拉伸峰明显高于西山窑组。

煤作为非均质性极强和以有机质为主的沉积岩,其含有种类多且数量丰富的官能团。为进一步表征煤的化学结构及其变化特征,有必要对红外光谱进行分峰拟合从而计算结构参数。分峰拟合以 B60 样品为例,具体结果如图 8 所示,并在拟合后计算相关结构参数,以此来更全面地表征煤的结构差异。

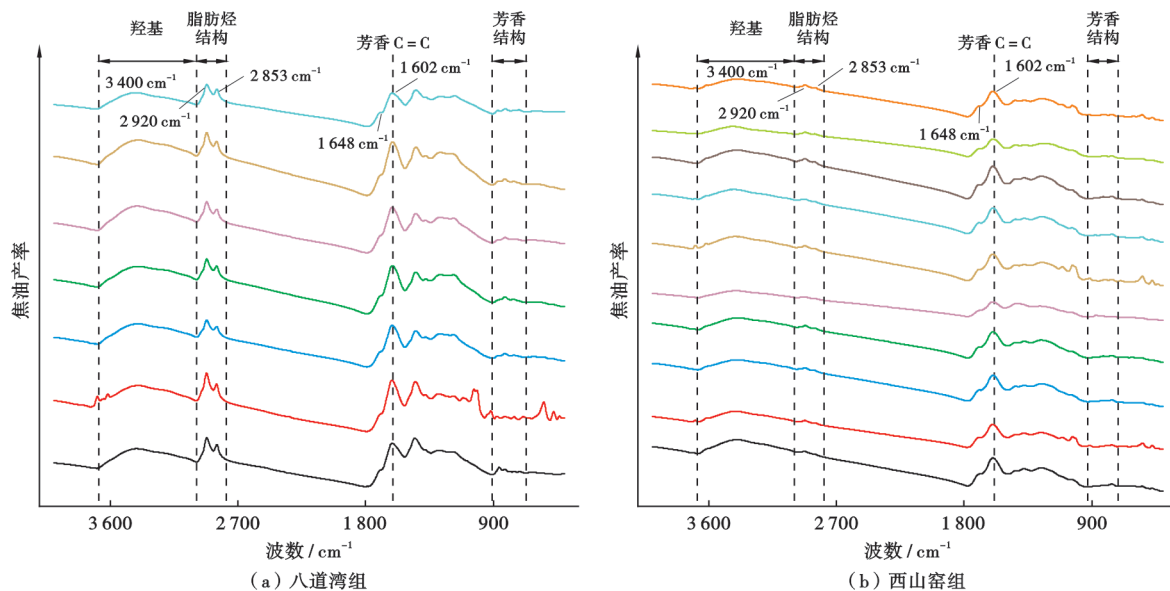


图 7 八道湾组和西山窑组煤红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of coal samples in Badaowan and Xishanyao formations

结合之前的研究,笔者着重选取 Hal/H 、 CH_2/CH_3 、 I_o_2 、“A 因子”、DOC、 Har/Hal 6 个结构参数进行分析,分析结果见表 5。其中, Hal/H [即 $A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}} / (A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}} + A_{700\sim 900 \text{ cm}^{-1}})$], 其中 A 为吸收峰面积,下同] 是脂肪氢在总氢中的占比,即高值指示脂肪氢相对含量高^[49]; CH_2/CH_3 (即 $A_{2900\sim 2940 \text{ cm}^{-1}} / A_{2940\sim 2980 \text{ cm}^{-1}}$) 可指示脂肪族链的长度和脂肪族侧链的分支程度^[50]; I_o_2 是 $(\text{C}=\text{O}) / (\text{CH}_2 + \text{CH}_3)$ (即 $A_{1630\sim 1800 \text{ cm}^{-1}} / A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}}$), 用羧基氧和脂肪烃的比值来表示,指示煤遭受氧化的程度^[51]; “A 因子” [即 $A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}} / (A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}} + A_{1610 \text{ cm}^{-1}})$] 用来表征生烃潜力^[52]; DOC (即 $A_{700\sim 900 \text{ cm}^{-1}} / A_{1610 \text{ cm}^{-1}}$) 是芳香烃和 C=C 振动的比值,用来指示芳香环的缩聚程度^[53]; Har/Hal (即 $A_{700\sim 900 \text{ cm}^{-1}} / A_{2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}}$) 为芳香烃比脂肪烃,指示了煤的芳香度和煤级^[48]。八道湾组和西山窑组煤的分子结构差异较为明显,八道湾组煤的 Hal/H 、 CH_2/CH_3 、A 因子显著高于西山窑组煤, I_o_2 、 Har/Hal 低于西山窑组煤,因此,这些分子结构可能成为影响焦油产率的关键。

3.5 ^{13}C -NMR 分析

^{13}C -NMR 分析可更直接反映煤分子的详细碳结构,并提供大分子的骨架信息^[11]。依据前人研究,将 ^{13}C -NMR 图谱划分为 3 个部分, $(0\sim 94) \times 10^{-6}$ 为脂肪族碳, $(94\sim 165) \times 10^{-6}$ 为芳香族碳, $(165\sim 240) \times 10^{-6}$ 为羧基碳和羰基碳^[54]。从图 9(b) 可以看出,西山窑组煤芳香族碳相对面积更大,八道湾组煤脂肪族碳的面积远大于西山窑组煤。脂肪族碳和芳香族碳是煤分子结构的主要组成部分,随着镜质组和壳质组占比变高,脂肪族碳占比相应增加,在该区间内 CH_2 的伸缩振动更为明显,说明该脂肪结构以亚甲基为主,而煤岩组分中惰质组主要是由缩合程度较高的芳香族碳组成,西山窑组煤芳香族碳相对面积更大,说明芳香族碳在西山窑组煤结构中占据主导地位。

为获得更多有关煤结构的组成信息,对 NMR 测试样品进行图谱拟合与峰解叠,具体煤样的 ^{13}C -NMR 结构参数见表 6。

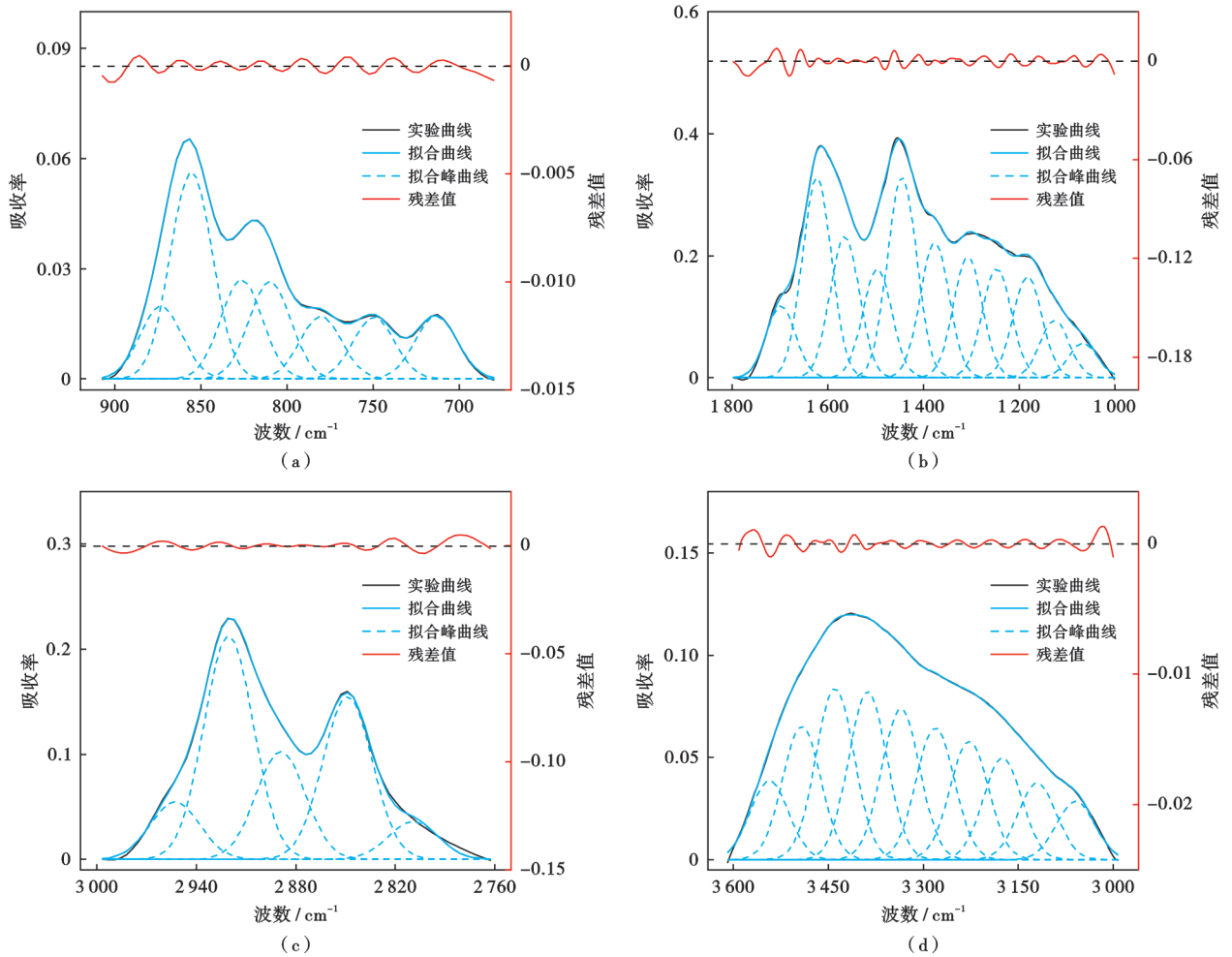


图8 煤样红外光谱分峰拟合曲线

Fig. 8 FTIR spectral fitting curve

表5 八道湾组和西山窑组煤的 FTIR 结构参数

Table 5 FTIR structural parameters of coal samples in Badaowan and Xishanyao formations

样品	Hal/H	Io ₂	Har/Hal	DOC	A 因子	CH ₂ /CH ₃
B56	0.810	1.139	0.234	0.210	0.473	3.325
B57	0.790	1.174	0.265	0.231	0.466	3.271
B58	0.785	1.163	0.273	0.241	0.469	3.240
B59	0.807	1.194	0.240	0.204	0.459	3.225
B60	0.793	0.976	0.262	0.304	0.537	3.879
B61	0.916	0.869	0.091	0.096	0.512	3.271
B62	0.807	1.003	0.239	0.335	0.583	3.450
X45	0.477	6.543	1.095	0.153	0.122	2.409
X46	0.506	5.091	0.975	0.176	0.153	2.501
X47	0.461	4.729	1.170	0.228	0.163	2.598
X48	0.689	4.016	0.451	0.108	0.193	2.908
X49	0.570	4.959	0.755	0.144	0.160	3.633
X50	0.622	5.354	0.607	0.106	0.149	3.259
X51	0.610	4.274	0.638	0.141	0.181	2.759
X52	0.507	5.136	0.971	0.169	0.148	2.150
X53	0.583	4.007	0.714	0.165	0.187	2.710
X54	0.593	3.411	0.685	0.191	0.218	2.870

注: B56—B62 为八道湾组样品; X45—X54 为西山窑组样品。

亚甲基与脂甲基和芳甲基之和比值的高值 (f_{al}^H/f_{al}^*) 指示脂肪侧链更长, 分支程度更低^[55]; f_{al}^H/f_a^s 为亚甲基碳和侧支芳香碳比值, 可表示亚甲基侧链平均长度^[56]; f_a^s/f_a^l 为侧支芳香碳在芳香碳中的占比, 侧支芳香碳属于芳香族的弱键, 其高值表明煤的结构稳定性差^[57]; 芳香桥碳与周碳比 X_{BP} 可指示煤分子中的芳香环缩聚程度, 也可反映芳香簇的尺寸^[58]。八道湾组煤中 f_{al}^H/f_{al}^* 的平均值为 2.38; f_{al}^H/f_a^s 的平均值为 2.34; f_a^s/f_a^l 的平均值为 0.21; X_{BP} 的平均值为 0.27; 西山窑组煤中 f_{al}^H/f_{al}^* 的平均值为 1.17; f_{al}^H/f_a^s 的平均值为 0.49; f_a^s/f_a^l 的平均值为 0.21; X_{BP} 的平均值为 0.38。

4 讨论

4.1 微观分子结构对焦油产率控制作用

影响富油煤热解焦油产率的内在关键受控于有机质分子结构类型及含量, 红外光谱是研究有机化合物结构最主要的方法之一。通过分析红外结构参数与煤

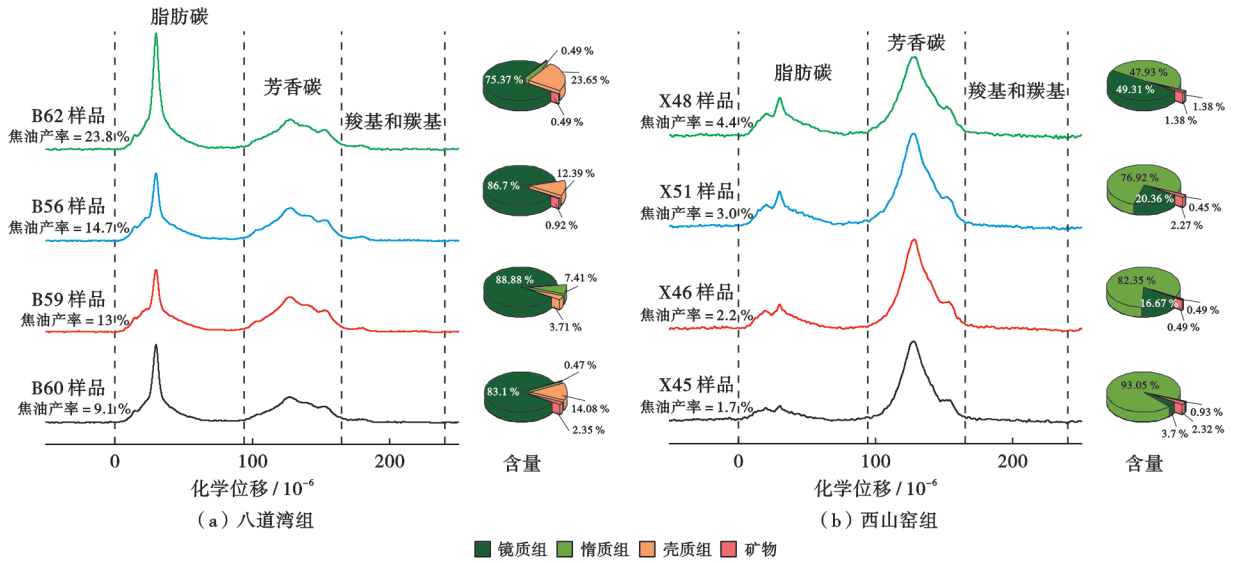


图 9 八道湾组和西山窑组煤¹³C-NMR 谱图

Fig. 9 ¹³C-NMR spectra of coal samples in Badaowan and Xishanyao formations

表 6 八道湾组和西山窑组煤样¹³C-NMR 结构参数

Table 6 ¹³C-NMR structural parameters of coal samples in Badaowan and Xishanyao formations

样品	f_a	f_a^c	f_a^t	f_a^H	f_a^N	f_a^P	f_a^S	f_a^B	f_{al}	f_{al}^*	f_{al}^H	f_{al}^O	f_{al}^D
B56	57.82	0.77	57.05	22.42	34.63	11.59	10.94	12.10	42.18	9.86	23.34	0.74	8.24
B59	59.05	0.85	58.20	22.99	35.22	10.48	12.48	12.26	40.95	10.56	20.42	0.68	9.29
B60	51.26	1.00	50.25	19.16	31.10	9.59	9.96	11.55	48.74	13.36	26.66	0.59	8.13
B62	46.98	1.18	45.80	17.12	28.67	8.79	10.87	9.01	53.02	9.77	31.57	0.67	11.03
X45	84.22	3.38	80.84	34.99	45.86	11.91	18.84	15.11	15.78	5.57	5.28	1.67	3.26
X46	80.80	2.56	78.24	28.24	50.00	8.01	13.50	28.49	19.20	6.61	7.36	0.84	4.40
X48	74.90	2.23	72.67	29.46	43.21	9.11	15.19	18.91	25.10	7.97	9.61	1.45	6.06
X51	77.57	2.07	75.50	30.14	45.36	9.02	15.92	20.42	22.43	5.76	8.08	3.25	5.34

注: f_a —总芳香碳; f_a^c —羰基碳; f_a^t —苯环芳香碳; f_a^H —质子化芳香碳; f_a^N —非质子化芳香碳; f_a^P —氧基取代芳香碳; f_a^S —侧支芳香碳; f_a^B —桥接芳香碳; f_{al} —总脂肪碳; f_{al}^* —芳香环上的甲基; f_{al}^H —亚甲基; f_{al}^O —环状烃中与氧结合的脂族碳; f_{al}^D —次甲基或季碳。

焦油产率之间的关系发现,随着煤中脂肪氢占比增加,煤焦油产率呈指数关系增长[图 10(a)]。脂肪结构中 CH_2/CH_3 与焦油产率则呈线性相关[图 10(b)],说明脂肪结构链越长、越有利于热解油产出。尤其是以桥键形式存在的 CH_2 结构,在热解过程中,断裂会形成较多的自由碎片,是生成煤焦油的前驱体^[59-60]。I_{o2} 参数指示煤中含 C=O 结构的相对丰度,这类结构在热解过程中生成多个活性点位,且容易发生交联反应,从而抑制焦油产率的生成,其热解主要产生 CO₂ 和 H₂O^[55],图 10(c)中 I_{o2} 与焦油产率呈指数递减的关系。A 因子主要通过脂肪结构相对占比来评价烃源岩的生烃潜力,其与焦油产率同样呈线性增长关系[图 10(d)]。与此同时,指示芳香取代结构的 DOC 值同样与焦油产率呈现正相关性[图 10(e)]。而 Har/Hal 与焦油产率呈负相关性,指示煤中芳香氢结构不利于热解焦油产出[图 10(f)]。从表 5 可以看出,八道湾组煤普遍具有较高的脂肪氢结构(尤其是 CH_2)和芳香取代结构、较低的含氧结构 C=O 和芳香氢结构,这成为该组煤焦

油产率远高于西山窑组的关键物质基础。

¹³C-NMR 分析提供了更加精细的碳结构表征。从图 11(a)和图 11(b)可以看出,焦油产率随芳香碳含量(f_a^t)的增加不断降低,随脂肪碳含量(f_{al})的增加不断增加。 f_{al}^H 代表脂肪结构中的亚甲基碳; f_{al}^D 代表脂肪结构中的次甲基碳或季碳,两者均与焦油产率呈指数型增长关系[图 11(c)和图 11(d)]。在热解过程中,由于亚甲基和次甲基结构具有较低的解离能而较先断裂,可为煤焦油的形成提供烃类自由碎片^[57]。相较于此, f_{al}^H/f_{al}^* 和 f_{al}^H/f_a^S [图 11(e)和图 11(f)]则指示出脂肪结构中甲基碳(f_{al}^*)和侧支芳香碳(f_a^S)结构对焦油产率的贡献弱于亚甲基碳(f_{al}^H)结构,尽管侧支芳香碳(f_a^S)指示的脂肪族取代芳香碳含量的增加同样有利于提升热解焦油产出[图 11(i)],但其在热解过程中主要以气体小分子物质产出^[57]。图 11(h)则指示出煤分子结构缩合程度越高,焦油产率越低。从表 6 可以看出,八道湾组煤整体呈现高 f_{al}^H 值和 f_{al}^D 值、低 X_{BP} 值,与 FTIR 表征数据相互印证。

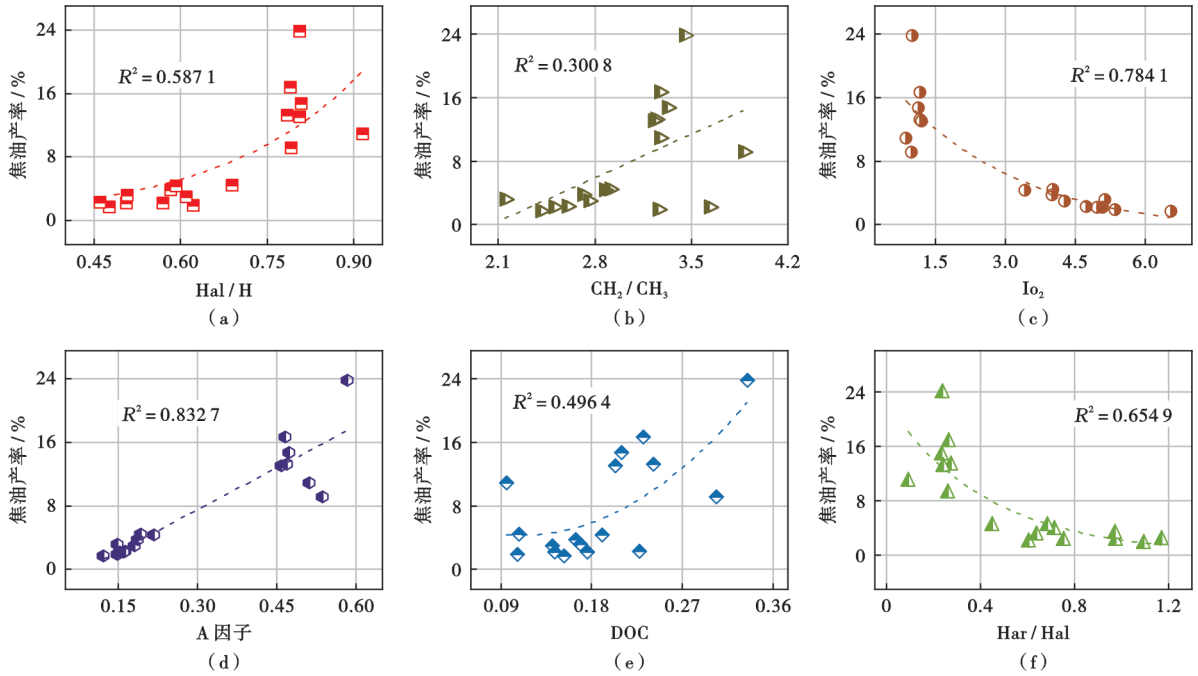


图 10 红外结构参数与焦油产率的关系

Fig. 10 Relationship between FTIR structural parameters and tar yield

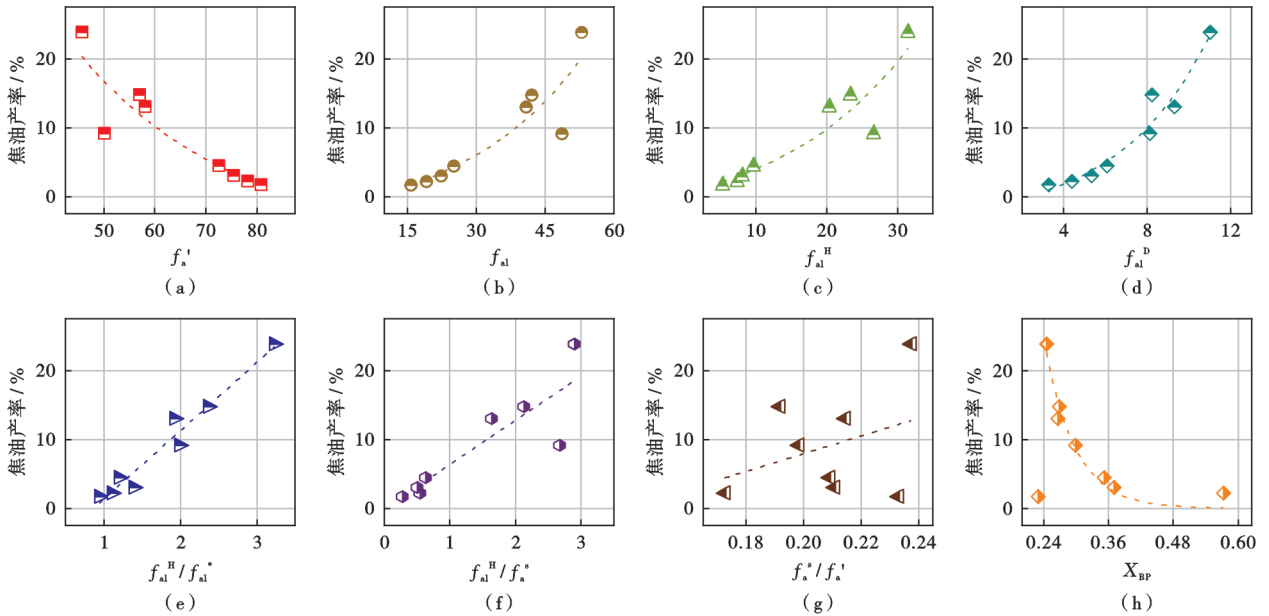


图 11 13C-NMR 参数与焦油产率关系

Fig. 11 Relationship between 13C-NMR structural parameters and tar yield

4.2 富油煤的显微物质基础及对分子结构的影响

4.2.1 富油煤的显微组分特点

煤显微组分可以体现成煤环境特征，镜质组主要形成于深覆水强还原条件下的泥炭沼泽中^[42]，而惰质组的存在可能由于泥炭周期性暴露在空气中以及含氧水或高 pH 值水的流入^[61]。图 12(a)和图 12(b)显示镜质组含量与焦油产率呈正相关，惰质组含量与焦油

产率表现出较为明显的负相关，表明在深覆水强还原条件下形成的煤具有更高的焦油产率。壳质组强烈影响煤焦油的产出率，随着壳质组含量增加，其焦油产率呈线性增长[图 12(c)]，壳质组含量异常高则是导致在图 12(a)和图 12(b)中出现异常点的主要原因。通过综合分析可以看出，镜质组和壳质组是产出煤焦油的主要物质来源[图 12(d)]。

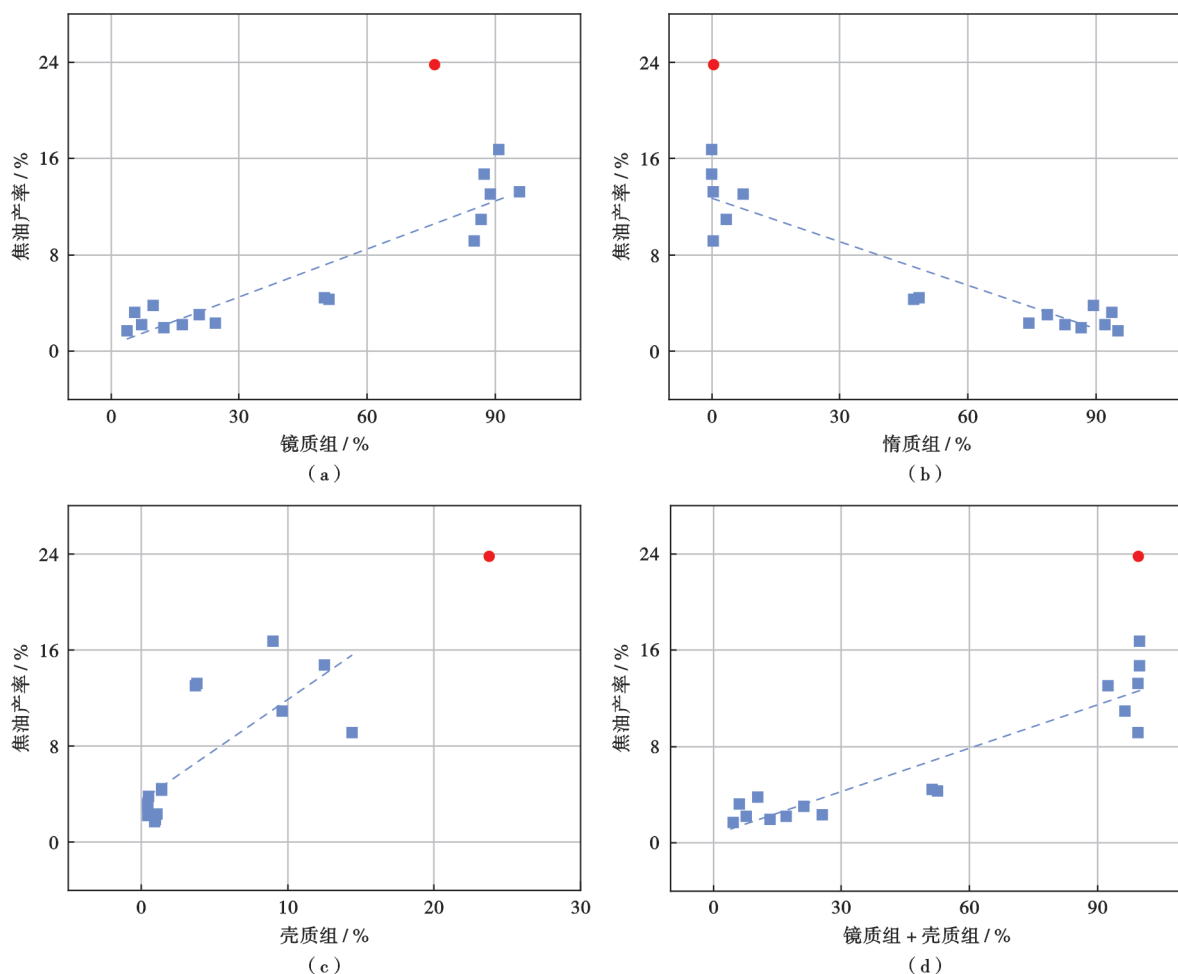


图 12 显微组分与焦油产率关系

Fig. 12 Relationship between macerals and tar yield

4.2.2 显微组分对分子结构的影响

通过研究显微组分与焦油产率的关系,以及关键分子结构对煤焦油产率的响应,进一步分析显微组分是如何影响煤分子结构。

由于镜质组与焦油产率呈现正相关,惰质组与焦油产率为负相关(图 13),其本质原因在于镜质组中 Hal/H 值、 CH_2/CH_3 值较高,惰质组中 I_{O_2} 值高[图 13(a)—图 13(c)],说明镜质组中含有较多的脂肪氢、脂肪侧链和脂肪桥键,惰质组中则 $\text{C}=\text{O}$ 结构占比较高。

^{13}C -NMR 参数也显示出同样的规律, f_{al} 随镜质组含量增加而增加,随惰质组含量增加而减小。其中指示亚甲基碳的 f_{al}^{H} 值表现出与 f_{al} 一致的规律性,而指示芳香结构的 f_{a} 则与上述规律恰好相反,说明相比于惰质组,镜质组中脂肪结构和亚甲基结构偏多,芳香结构则较少。

分子结构上的差异是导致镜质组、惰质组与焦油产率截然相反的关键。因此,镜质组占比高的煤热解焦油产率一般偏高,而惰质组占比较高的煤焦油产率

较低。显微组分与关键结构的这种关系本质上反映的是成煤环境与煤分子结构之间的关系,上述规律不仅反映出镜质组是富氢结构的良好载体,同时也进一步说明,还原环境更有利于形成具有长脂肪链、高含量脂肪氢以及低含氧官能团分子结构的煤。

4.3 成煤环境对富油煤及其分子结构的影响

4.3.1 成煤环境对富油煤的控制作用

基于微量元素和稀土元素对古环境的指示,发现八道湾组和西山窑组成煤环境对煤焦油产率具有明显的控制作用。高 Sr/Ba 比值通常指示高水体盐度^[62],随着气候从干燥到湿润, Sr/Cu 比值逐渐变小则指示气候条件从干燥向湿润转变。 Sr/Ba 比值、 Sr/Cu 比值与焦油产率均存在微弱负相关(图 14),表明盐度越低、气候越湿润,焦油产率越高。前文已知八道湾组煤样 Sr/Ba 、 Sr/Cu 比值总体低于西山窑组,说明八道湾组成煤期较湿润的气候条件和较低的水体盐度是八道湾组煤焦油产率高于西山窑组的因素之一。

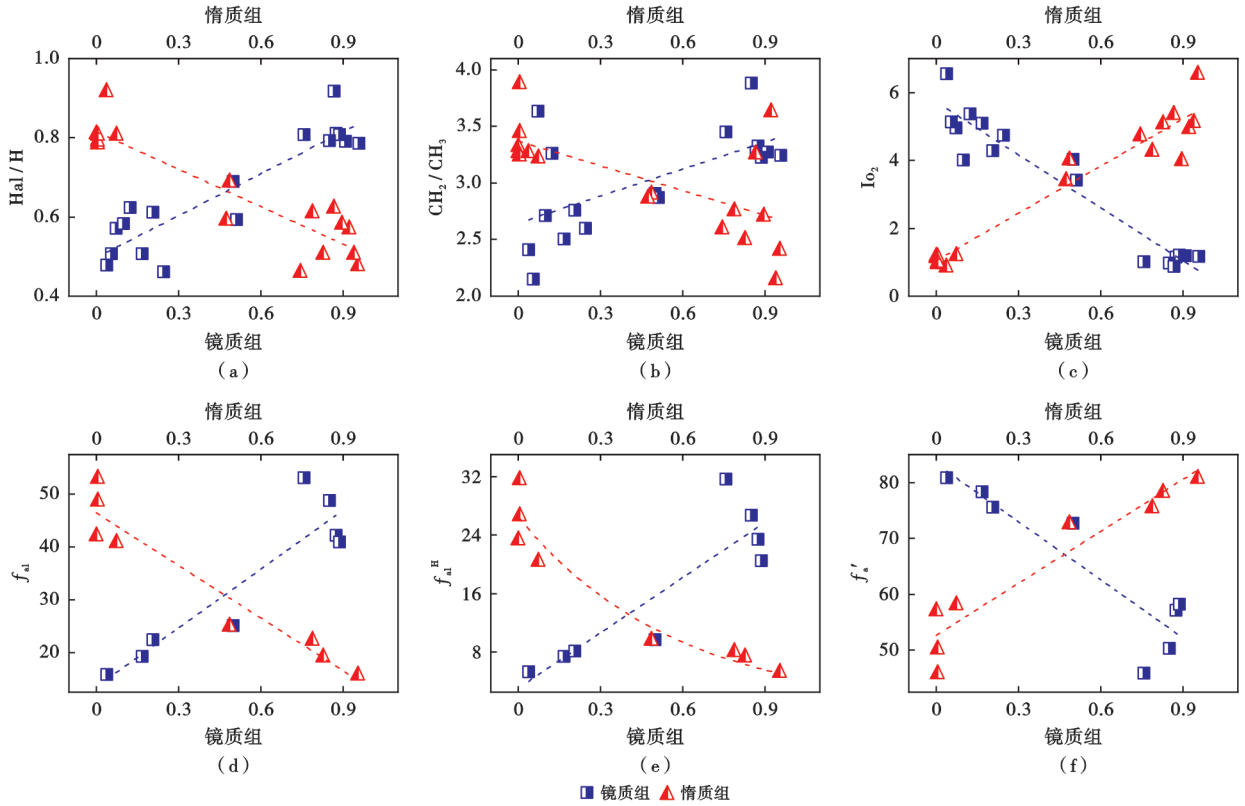


图 13 镜质组、惰质组与红外参数、¹³C-NMR 参数的关系

Fig. 13 Relationship of vitrinite and inertinite with FTIR parameters and ¹³C-NMR parameters

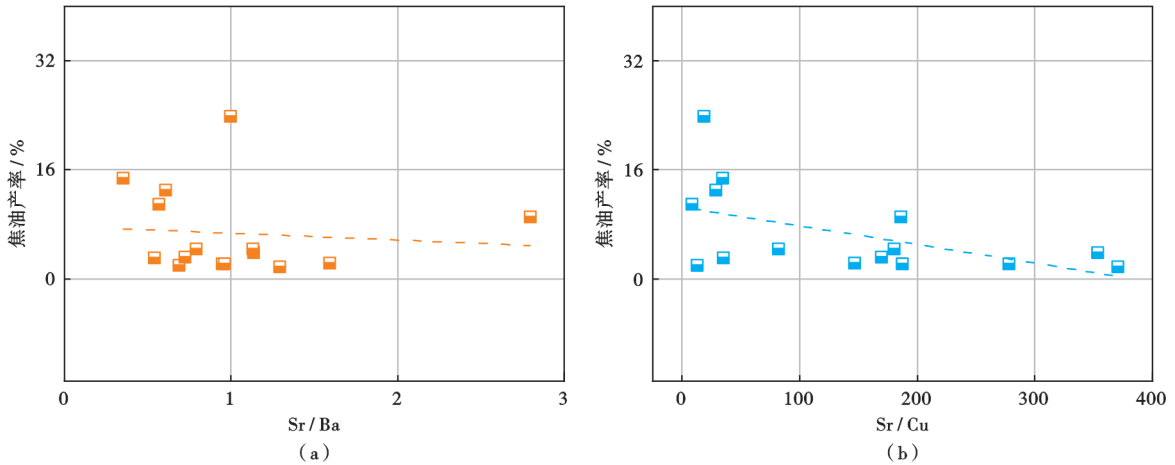


图 14 Sr/Ba 和 Sr/Cu 与焦油产率的关系

Fig. 14 Relationship between Sr/Ba and Sr/Cu with tar yield

由于成煤期气候波动较小,微量元素对成煤环境的指示性较弱,导致获得的数据点较为分散。但从图 15 仍然可以看出,Cu/Zn、U/Th、Ni/Co 比值与焦油产率呈正相关,Ce/La 比值与焦油产率呈负相关,表明成煤环境的还原性越强,煤的焦油产率越高。根据微量元素参数 Cu/Zn、U/Th、Ni/Co、Ce/La 比值等对古沉积环境的指示特征,八道湾组成煤期更强还原性的水体环境有助于提高煤焦油产率。

为进一步表征研究区的成煤环境,利用煤岩显微组分分析煤相特征,八道湾组煤的 TPI 范围为 0.05~

0.28、平均值为 0.12,GI 值均大于 12.87;西山窑组煤的 TPI 值范围为 0.76~12.06、平均值为 4.94,GI 值为 0.05~1.17、平均值为 0.35。从图 16(a)可以看出,八道湾组煤均在低位泥炭沼泽区域,西山窑组煤主要位于干燥森林沼泽区域,因此八道湾组煤相比于西山窑组煤具有 TPI 值更小以及 GI 值更大的特征,说明其成煤环境覆水较深、水体流通不畅或相对静止、泥炭堆积速度很慢,植物遗体得以充分凝胶化。VI 和 GWI 同样也是重要的煤相指标参数,最早由 Calder 等^[30] 提出。据图 16(b)可以看出,八道湾组和西山窑

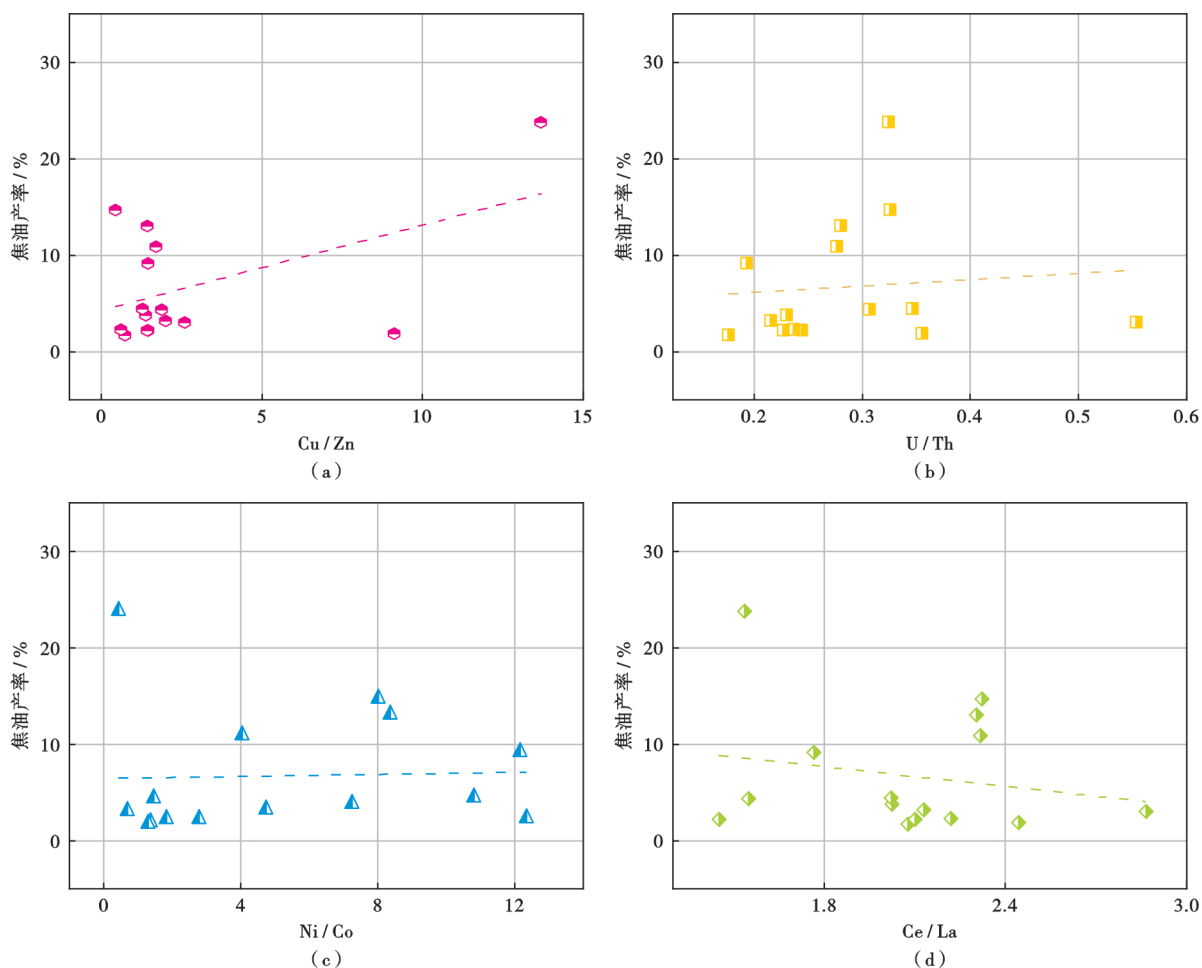


图 15 微量元素参数与焦油产率的关系

Fig. 15 Relationship between trace element parameters and tar yield

组煤分别的 VI 值范围分别为 0.07~0.34 和 0.76~12.12, 平均值分别为 0.19 和 4.97。从八道湾组到西山窑组, VI 值逐渐增大, 说明成煤植被从草本植物为主逐渐转化为以木本植物为主, TPI—GI 关系图也印证了成煤植被的转化。

从煤相单指标分析可以看出, TPI 值越高, 反映植物结构保存越好, 即沼泽中植物遗体所经受的机械破碎和化学降解作用越弱^[63]。植被指数 VI 与 TPI 类似, 反映了成煤植被类型与木本组分含量的相关程度, 高值表示木本组分多^[64]。植物组织保存指数 TPI 和 VI 与焦油产率存在明显的负相关关系[图 17(a)、图 17(c)], 说明植物组织结构被降解程度越弱、木本组织含量越高的沼泽环境形成的煤越具有较低的焦油产率。而 GI 则主要反映了深覆水成煤泥炭沼泽的持续时间及其润湿程度^[65], 从图 17(b)可以看出, GI 值与焦油产率呈正相关性, 则进一步印证了深覆水、强还原的泥炭沼泽环境有利于形成高焦油产率煤。综合上述分析, 八道湾组具有较深的覆水环境、更强的还原环境和对植物组织的降解能力、更少的木本组织含量使

其形成的煤具有更高的焦油产率。

4.3.2 成煤环境对富油煤分子结构的影响

对比不同沼泽环境下煤的分子结构特点, 高植物组织保存指数 TPI 值对应于低脂肪氢含量, 而凝胶化指数 GI 值越高, 脂肪氢含量越高[图 18(a)]。其中指示脂肪链长度的 CH_2/CH_3 值表现出与脂肪氢一致的规律性[图 18(b)], 指示 C=O 结构含量的 I_{O_2} 值表现出与脂肪氢相反的规律[图 18(c)]。结合图 11 所示规律, 深覆水、强还原的泥炭沼泽环境具有高凝胶化指数 GI 值、低植物保存指数 TPI 值, 由此形成的煤具有脂肪氢含量更高, 尤其体现在平均脂肪链长度更长, 含氧结构相对更低的特点, 从而在低温干馏过程中产出更多热解油。

与¹³C-NMR 表征结果相对应, f_{al} 随植物组织保存指数 TPI 值增加而减小, 随 GI 值增加而增加。其中指示亚甲基碳的 f_{al}^{H} 值表现出与 f_{al} 一致的规律性, 而指示芳香结构的 f_{a}' 则与上述规律恰好相反。这进一步说明, 具有高凝胶化程度的深覆水、强还原泥炭沼泽环境对脂肪结构(尤其是亚甲基结构)的保护是煤热解

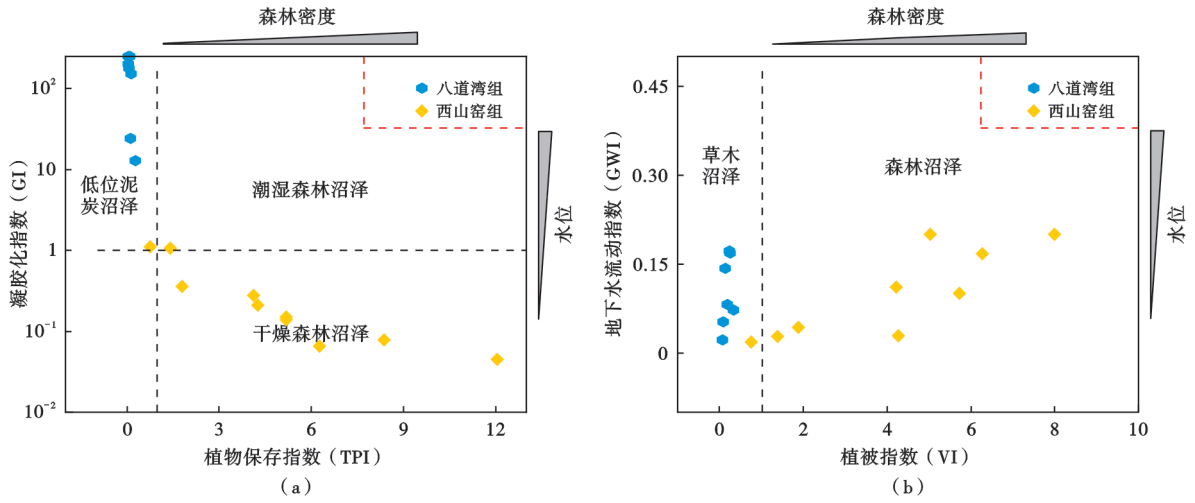


图 16 八道湾组和西山窑组煤相分布

Fig. 16 Distribution of coal facies in the Badaowan and Xishanyao formations

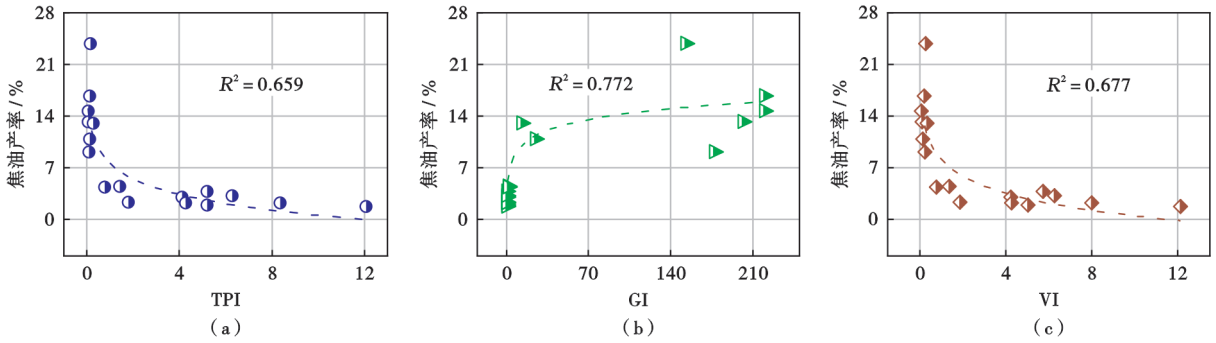


图 17 TPI、GI、VI 与焦油产率之间的关系

Fig. 17 Relationship between TPI, GI, VI, and tar yield

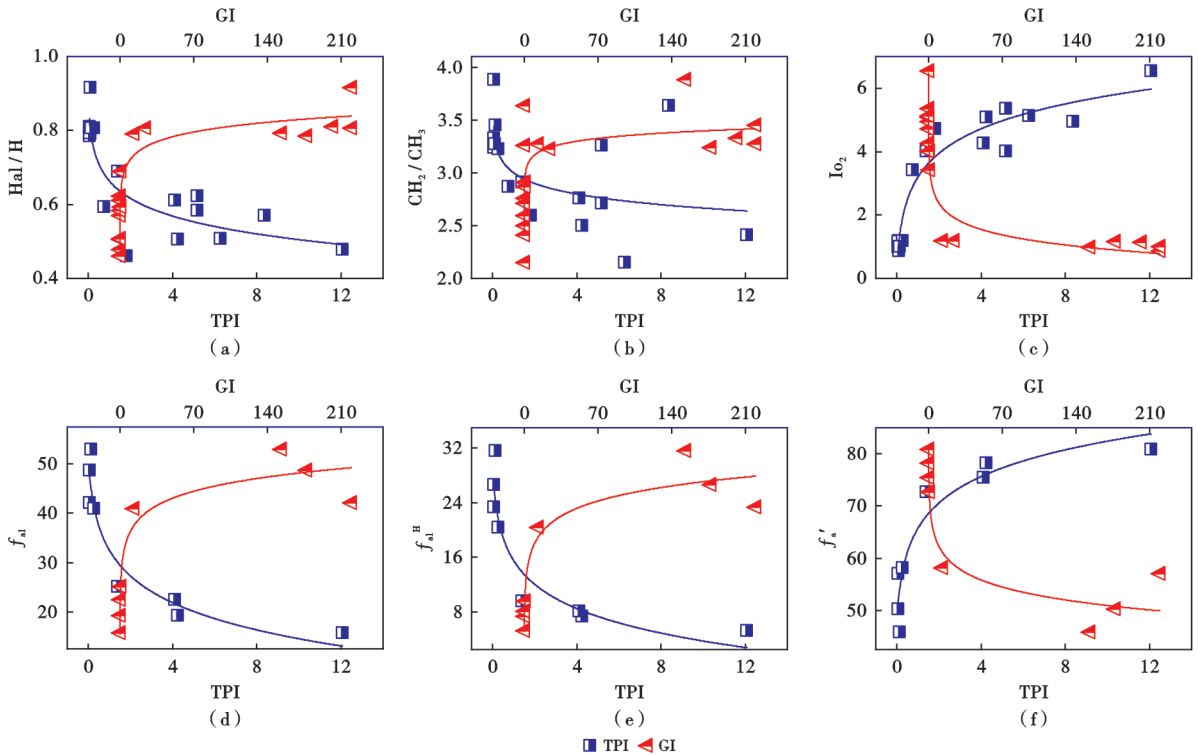


图 18 TPI、GI 与红外参数以及¹³C-NMR 参数的关系

Fig. 18 Relationship of TPI and GI with FTIR parameters and ¹³C-NMR parameters

焦油产率更高的关键因素。也是八道湾组煤焦油产率远高于西山窑组煤的本质。

但同时也应注意到,泥炭沼泽环境与煤焦油产率、微观分子结构之间并非线性相关(图 17、图 18),在煤相参数高值区对二者的约束效应较弱,这与分子结构对焦油产率的相对线性的控制规律不具有完全对应关系(图 11、图 12)。因此,不难推断影响煤热解焦油产率的宏观地质因素不仅包括泥炭沼泽环境,成煤植物类型差异以及由此对变质期古地温的响应差异可能同样是值得探讨的内容。

5 结 论

(1) 三塘湖盆地侏罗系八道湾组和西山窑组煤焦油产率存在显著差异,本质上受控于微观分子结构、显微组分和成煤环境 3 级控制。

(2) 包含亚甲基碳的长链脂肪结构是决定煤焦油产率的关键微观物质,含氧结构及芳香结构的增加不利于煤焦油产率的提高。镜质组因富含更多的长链脂肪结构成为富油煤的关键显微物质组成,惰质组则呈相反的特点。

(3) 覆水较深、还原性强、植物组织结构降解程度高的泥炭沼泽环境有利于形成包含亚甲基碳长链脂肪结构的富油煤,从而产出更高的热解焦油。

(4) 八道湾组成煤期以深覆水的强还原环境和湿润气候为主,煤镜质组含量较高,亚甲基和甲基结构等脂肪氢结构较多,从而具有更高的焦油产率,这是其区别于西山窑组煤的关键特征。

参 考 文 献

- [1] 王双明,师庆民,王生全,等. 富油煤的油气资源属性与绿色低碳开发[J]. 煤炭学报,2021,46(5):1365-1377.
WANG Shuangming, SHI Qingmin, WANG Shengquan, et al. Resource property and exploitation concepts with green and low-carbon of tar-rich coal as coal-based oil and gas[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(5): 1365-1377.
- [2] 邓运华,杨永才,杨婷. 世界油气形成的三个体系[J]. 石油学报, 2023, 44(6): 873-901.
DENG Yunhua, YANG Yongcai, YANG Ting. Three systems of the oil and gas formation in the world[J]. Acta Petrolei Sinica, 2023, 44(6): 873-901.
- [3] 戴金星,倪云燕,廖凤蓉,等. 煤成气在产气大国中的重大作用[J]. 石油勘探与开发,2019,46(3):417-432.
DAI Jinxing, NI Yunyan, LIAO Fengrong, et al. The significance of coal-derived gas in major gas producing countries[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 417-432.
- [4] LI Baoqing, ZHUANG Xinguo, LI Jing, et al. Geological controls on coal quality of the Yili Basin, Xinjiang, northwest China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 131: 186-199.
- [5] HUANG Difan, ZHANG Dajiang, LI Jinchao, et al. Hydrocarbon genesis of Jurassic coal measures in the Turpan Basin, China[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(6): 827-837.
- [6] 邹才能,赵文智,龙道江. 吐鲁番盆地侏罗系煤系原油的基本性质及油源对比[J]. 石油学报,1993,14(1):25-33.
ZOU Caineng, ZHAO Wenzhi, LONG Daojiang. The basic features of crude oil from Jurassic coal-bearing formations in Turfan Basin and the correlation study between oil and source rocks[J]. Acta Petrolei Sinica, 1993, 14(1): 25-33.
- [7] 胡社荣,侯慧敏,吴因业,等. 西北侏罗系煤成油研究中的煤田地质学方法[J]. 石油学报,1997,18(4):14-18.
HU Sherong, HUO Huimin, WU Yinye, et al. Coal geology method in determining the expecting districts of coal-formed oil-fields in the Jurassic system basins of northwest of China[J]. Acta Petrolei Sinica, 1997, 18(4): 14-18.
- [8] HENDRIX M S, BRASELL S C, CARROLL A R, et al. Sedimentology, organic geochemistry, and petroleum potential of Jurassic coal measures: Tarim, Junggar, and Turpan basins, northwest China[J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(7): 929-958.
- [9] 刘德汉,傅家谟,肖贤明,等. 煤成烃的成因与评价[J]. 石油勘探与开发,2005,32(4):137-141.
LIU Dehan, FU Jiamo, XIAO Xianming, et al. Origin and appraisal of coal derived gas and oil[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(4): 134-141.
- [10] LIN R, RITZ G P. Studying individual macerals using i. r. microspectrometry, and implications on oil versus gas/condensate proneness and "low-rank" generation[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(6): 695-706.
- [11] MIKNIS F P, SULLIVAN M, BARTUSKA V J, et al. Cross-polarization magic-angle spinning ¹³C NMR spectra of coals of varying rank[J]. Organic Geochemistry, 1981, 3(1/2): 19-28.
- [12] IGNASIAK B S, CHAKRABARTY S K, BERKOWITZ N. Molecular weights of solubilized coal products[J]. Fuel, 1978, 57: 507-508.
- [13] QIN Kuangzong, CHEN Deyu, LI Zhanquang. A new method to estimate the oil and gas potentials of coals and kerogens by solid state ¹³C NMR spectroscopy[J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(6): 865-872.
- [14] 柳广弟,张仲培,陈文学,等. 焉耆盆地侏罗系油气系统特征与演化[J]. 石油学报,2002,23(6):20-23.
LIU Guangdi, ZHANG Zhongpei, CHEN Wenxue, et al. Characteristics and evolution of Jurassic petroleum system in Yanqi Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(6): 20-23.
- [15] 梁浩,李新宁,马强,等. 三塘湖盆地条湖组致密油地质特征及勘探潜力[J]. 石油勘探与开发,2014,41(5):563-572.
LIANG Hao, LI Xinning, MA Qiang, et al. Geological features and exploration potential of Permian Tiaohu Formation tight oil, Santanghu Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(5): 563-572.
- [16] MA Jian, HUANG Zhilong, LIANG Shijun, et al. Geochemical and tight reservoir characteristics of sedimentary organic-matter-bearing tuff from the Permian Tiaohu Formation in the Santanghu Basin, Northwest China[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016, 73: 405-418.
- [17] 王书荣,宋到福,何登发. 三塘湖盆地火山灰对沉积有机质的富集效应及凝灰质烃源岩发育模式[J]. 石油学报,2013,34(6):1077-1087.
WANG Shurong, SONG Daofu, HE Dengfa. The enrichment effect of

- organic materials by volcanic ash in sediments of the Santanghu Basin and the evolutionary pattern of tuffaceous source rocks[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(6): 1077-1087.
- [18] 马剑, 黄志龙, 钟大康, 等. 三塘湖盆地马朗凹陷二叠系条湖组凝灰岩致密储集层形成与分布[J]. *石油勘探与开发*, 2016, 43(5): 714-722.
MA Jian, HUANG Zhilong, ZHONG Dakang, et al. Formation and distribution of tuffaceous tight reservoirs in the Permian Tiaohu Formation in the Malang sag, Santanghu Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2016, 43(5): 714-722.
- [19] XU Hao, TANG Dazhen, ZHANG Junfeng. Coexistence mechanism of multi-types of reservoir pressure in the Malang depression of the Santanghu Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 108: 279-287.
- [20] 吴斌. 新疆三塘湖盆地控煤因素分析[D]. 西安: 西安科技大学, 2017.
WU Bin. Coal controlling factor analysis in Santanghu coalfield, Xinjiang Province, NW China[D]. Xi'an: Xi'an University Of Science And Technology, 2017.
- [21] 姜官波. 三塘湖盆地侏罗系沉积体系研究[D]. 西安: 西北大学, 2003.
JIANG Guanbo. Study on Jurassic sedimentary system in Santanghu Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2003.
- [22] 刘学锋, 刘绍平, 刘成鑫, 等. 三塘湖盆地构造演化与原型盆地类型[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2002, 24(4): 13-16.
LIU Xuefeng, LIU Shaoping, LIU Chengxin, et al. Tectonic evolution and prototype basins of Santanghu Basin[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2002, 24(4): 13-16.
- [23] 支东明, 李建忠, 周志超等. 三塘湖盆地油气勘探开发新领域、新类型及资源潜力[J]. *石油学报*, 2024, 45(1): 115-132.
ZHI Dongming, LI Jianzhong, ZHOU Zhichao, et al. New fields, new types and resource potentials of oil-gas exploration and development in Santanghu Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2024, 45(1): 115-132.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤样的制备方法: GB/T 474—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Method for preparation of coal sample: GB/T 474-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的工业分析方法: GB/T 212—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Proximate analysis of coal GB/T 212-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的元素分析: GB/T 31391—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Ultimate analysis of coal: GB/T 31391-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的显微组分和矿物测定方法: GB/T 8899—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Determination of maceral group composition and minerals in coal: GB/T 8899-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.
- [28] PICKEL W, KUS J, FLORES D, et al. Classification of liptinite-ICCP System 1994[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 169: 40-61.
- [29] DIESSEL C F K. An appraisal of coal facies based on maceral characteristics[J]. *Australian Coal Geology*, 1982, 4(2): 474-484.
- [30] CALDER J H, GIBLING M R, MUKHOPADHYAY P K. Peat formation in a westphalian B piedmont setting, cumberland basin, Nova Scotia; implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. Contribution series No. 91-002[R]. Halifax, NS (Canada): Chamber of Mineral Resources of Nova Scotia, 1991: 16.
- [31] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤的格金低温干馏试验方法: GB/T 1241—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration. Gray-king assay of coal: GB/T 1341-2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [32] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册(2014年修订本)[M]. 北京: 地质出版社, 2010.
Editorial Committee of Manual for industry requirements of mineral resource. Manual for industry requirements of mineral resource (revised edition 2014)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010.
- [33] SINGH M P, SHUKLA R R. Petrographic characteristics and depositional conditions of Permian coals of Pench, Kanhan, and Tawa Valley Coalfields of Satpura Basin, Madhya Pradesh, India[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2004, 59(3/4): 209-243.
- [34] JOHNSTON M N, EBLE C F, OKEEFE J M K, et al. Petrology and palynology of the Middle Pennsylvanian Leatherwood coal bed, eastern Kentucky; indications for depositional environments[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2017, 181: 23-38.
- [35] DAI Shifeng, SEREDIN V V, WARD C R, et al. Enrichment of U-Se-Mo-Re-V in coals preserved within marine carbonate successions: geochemical and mineralogical data from the Late Permian Guiding coalfield, Guizhou, China[J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(2): 159-186.
- [36] KETRIS M P, YUDOVICH Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes; World averages for trace element contents in black shales and coals[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 78(2): 135-148.
- [37] KRZESZOWSKA E. Geochemistry of the Lublin Formation from the Lublin Coal Basin; implications for weathering intensity, palaeoclimate and provenance[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2019, 216: 103306.
- [38] TANVEER S, CHEN C C. Extended thermodynamic model for high salinity produced waters[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 243: 116754.

- [39] FU Jinhua, LI Shixiang, XU Liming, et al. Paleo-sedimentary environmental restoration and its significance of Chang 7 Member of Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin, NW China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(6): 998-1008.
- [40] BAI Yueyue, LIU Zhaojun, SUN Pingchang, et al. Rare earth and major element geochemistry of Eocene fine-grained sediments in oil shale- and coal-bearing layers of the Meihe Basin, northeast China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 97: 89-101.
- [41] YANG Yongheng, SUN Guoqiang, WANG Yetong, et al. Diagenesis and sedimentary environment of the Lower Xiaganchaigou Formation deposited during the Eocene/Oligocene transition in the Lenghu tectonic belt, Qaidam Basin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2020, 79(10): 220.
- [42] SHI Qingmin, LI Chunhao, WANG Shuangming, et al. Effect of the depositional environment on the formation of tar-rich coal: a case study in the northeastern Ordos Basin, China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 216: 110828.
- [43] SINGH P, RAJAMANI V. REE geochemistry of recent elastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India: Implication to source area weathering and sedimentary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(18): 3093-3108.
- [44] SEREDIN V V, DAI Shifeng. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 67-93.
- [45] DAI Shifeng, LI Dan, CHOU Chenlin, et al. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar coalfield, Inner Mongolia, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 74(3/4): 185-202.
- [46] BAU M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 123(3): 323-333.
- [47] SHI Qingmin, LI Chunhao, WANG Shuangming, et al. Variation of molecular structures affecting tar yield: a comprehensive analysis on coal ranks and depositional environments[J]. *Fuel*, 2023, 335: 127050.
- [48] IBARRA J V, MUNOZ E, MOLINER R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6/7): 725-735.
- [49] IBARRA J V, MOLINER R, BONET A J. FT-i. r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis[J]. *Fuel*, 1994, 73(6): 918-924.
- [50] PANDOLFO A G, JOHNS R B, DYRKACZ G R, et al. Separation and preliminary characterization of high-purity maceral group fractions from an Australian bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 1988, 2(5): 657-662.
- [51] MASTALERZ M, BUSTIN R M. Application of reflectance micro-Fourier transform infrared analysis to the study of coal macerals: an example from the Late Jurassic to Early Cretaceous coals of the Mist Mountain Formation, British Columbia, Canada[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1996, 32(1/4): 55-67.
- [52] CHEN Yanyan, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 104: 22-33.
- [53] SUN Xuguang. The investigation of chemical structure of coal macerals via transmitted-light FT-IR microspectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 62(1/3): 557-564.
- [54] YOSHIDA T, MAEKAWA Y. Characterization of coal structure by CP/MAS carbon-13NMR spectrometry[J]. *Fuel Processing Technology*, 1987, 15: 385-395.
- [55] LIU Peng, ZHANG Dexiang, Wang Lanlan, et al. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment[J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 254-262.
- [56] YOU Yulong, HAN Xiangxin, LIU Jianguo, et al. Structural characteristics and pyrolysis behaviors of huadian oil shale kerogens using solid-state¹³C NMR, Py-GCMS and TG[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(2): 1845-1855.
- [57] LIU Peng, LE Jiawei, Wang Lanlan, et al. Relevance of carbon structure to formation of tar and liquid alkane during coal pyrolysis[J]. *Applied Energy*, 2016, 183: 470-477.
- [58] WANG Qian, HOU Yucui, WU Weize, et al. A study on the structure of Yilan oil shale kerogen based on its alkali-oxygen oxidation yields of benzene carboxylic acids, ¹³C NMR and XPS [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 166: 30-40.
- [59] JIU Bo, HUANG Weihuang, HAO Rulin. A method for judging depositional environment of coal reservoir based on coal facies parameters and rare earth element parameters[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 207: 109128.
- [60] LIU Peng, LE Jiawei, ZHANG Dexiang, et al. Free radical reaction mechanism on improving tar yield and quality derived from lignite after hydrothermal treatment[J]. *Fuel*, 2017, 207: 244-252.
- [61] RIMMER S M, DAVIS A. The influence of depositional environments on coal petrographic composition of the Lower Kittanning Seam, western Pennsylvania[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(4): 375-387.
- [62] MENG Qingtao, LIU Zhaojun, BRUCH A A, et al. Palaeoclimatic evolution during Eocene and its influence on oil shale mineralisation, Fushun Basin, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 45: 95-105.
- [63] ZHANG Dexiang, LIU Peng, LU Xilan, et al. Upgrading of low rank coal by hydrothermal treatment: coal tar yield during pyrolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 141(Part 1): 117-122.
- [64] LU Jing, SHAO Longyi, YANG Minfang, et al. Depositional model for peat swamp and coal facies evolution using sedimentology, coal macerals, geochemistry and sequence stratigraphy[J]. *Journal of Earth Science*, 2017, 28(6): 1163-1177.
- [65] SEN S, NASKAR S, DAS S. Discussion on the concepts in paleo-environmental reconstruction from coal macerals and petrographic indices[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2016, 73: 371-391.

(收稿日期 2023-10-08 改回日期 2024-01-23 编辑 王培玺)