

不同聚煤区内富氢煤有机地球化学特征研究

王绍清,孙翊博,沙玉明

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:为给富氢煤的洁净利用提供基础数据,深入分析富氢煤的基础地质特征,选择乐平、抚顺、水城 3 个聚煤区的典型富氢煤为研究对象,运用光学显微镜、岩石热解(Rock-Eval)、氯仿沥青“A”抽提、气相色谱-质谱联用分析(GC-MS)等试验手段,系统地分析了该 3 种富氢煤的有机地球化学特征。研究表明:乐平煤、抚顺煤和水城煤样品的氢含量分别达到 6.14%、5.00%和 8.06%。H/C-O/C 范氏图和热解 HI-T_{max} 图结果说明水城煤的有机质类型是 I 型干酪根;乐平煤为 II₁-II₂ 型干酪根;抚顺煤为 II₂ 型干酪根偏向 III 型干酪根。乐平煤和水城煤有机碳含量 TOC 和生烃潜量 S₁+S₂ 值分别高达 68.41%、242.46 mg/g 和 68.90%、282.40 mg/g,表明其具有极好的生烃潜力。抚顺煤处于未成熟阶段,乐平煤处于生油窗的早期成熟阶段,而水城煤为成熟阶段。抚顺煤主要母质来源于陆源高等植物,水城煤主要来源以低等藻类为主,而乐平煤主要母质来源以陆源高等植物为主,也有低等生物参与。

关键词:富氢煤;生烃性;生物标志物;有机地球化学

中图分类号:P618.11

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2018)09-0233-06



Study on organic geochemical features of rich hydrogen coal in different coal accumulation areas

WANG Shaoqing, SUN Yibo, SHA Yuming

(School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to provide the basic data to the clean utilization of the rich hydrogen coal, the basic geological features of the rich hydrogen coal were deeply analyzed. The typical rich hydrogen coal was selected from Leping, Fushun and Shuicheng coal accumulated areas as the study objects, an optical microscope, rock pyrolysis, rock chloroform bitumen “A” extraction (Rock-Eval), gas chromatography-mass spectrometry combined analysis and other experiment means were applied to systematically analyze the organic geochemical features of the three rich hydrogen coal. The study results showed that the hydrogen contents of Leping coal, Fushun coal and Shuicheng coal were 6.14%, 5.00% and 8.06% individually. The H/C-O/C Van diagram and the pyrolysis HI-T_{max} diagram results showed that the organic type of Shuicheng coal was an kerogen Type I, Leping coal was kerogen Type II₁-III₂ and Fushun coal was kerogen Type II₂-III deflected to kerogen Type III. The TOC and S₁+S₂ values of Leping coal and Shuicheng coal reached to 68.41%, 242.46 mg/g and 68.90%, 282.40 mg/g individually and both the two coals excellent hydrocarbon generation potential. Fushun coal was in an immature stage, Leping coal was in an early mature stage and Shuicheng coal was in a mature stage. The essential substances of Fushun coal were came from the land-based higher plants, the essential substances of Shuicheng coal were came from the lower algae mainly and the essential substances of Leping coal were came from the land-based higher plants mainly and some lower organism.

Key words: rich hydrogen coal; hydrocarbon generation; biomarker; organic geochemistry

0 引言

煤的洁净利用是当前关注的热点,也是解决煤合理利用的有效方式。从地质(洁净煤地质)角度,

研究煤的成因、成煤作用及其赋存规律等,能够为煤的洁净利用提供基础研究和有利保障。

富氢煤是指煤中氢含量不低于 5.0% 的煤。从显微组分组成上,富氢煤的典型特征是富含类脂组,

收稿日期:2018-06-16;责任编辑:曾康生 DOI:10.13199/j.cnki.cst.2018.09.036

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41102097,41472132)

作者简介:王绍清(1979—),男,辽宁朝阳人,教授,博士。E-mail:wangzq@cumtb.edu.cn

引用格式:王绍清,孙翊博,沙玉明.不同聚煤区内富氢煤有机地球化学特征研究[J].煤炭科学技术,2018,46(9):233-238.

WANG Shaoqing, SUN Yibo, SHA Yuming. Study on organic geochemical features of rich hydrogen coal in different coal accumulation areas[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(9): 233-238.

如树皮体、藻类体和树脂体等,其也属于特殊原生成因煤的一种^[1]。从化学组成上,富氢煤具有氢含量高、H/C 原子比高等特点^[2]。氢元素对煤的热解性质及生烃潜力有重要影响^[3-4],这也决定了富氢煤具有特殊的热性质。从热性质上,富氢煤具有特殊的热转化性能,如热解速率快、生烃性能和液化性能良好等特点^[1-2,5]。过去许多学者研究了富氢煤的基础地质情况,如沉积环境、化学结构特征和物质来源等方面^[2,6-8]。如树皮煤主要在形成于潮坪泥炭沼泽环境^[6],含脂肪族化合物较多,芳香化合物和杂原子官能团较少^[2,7];树脂煤来源于杉科和松科植物的大量繁殖,脂肪族化合物含量较高^[8];藻煤是藻类体含量较高的腐泥煤,藻类体由藻类沉积于浅海或浅水沼泽内^[7,9],生物降解作用较强^[10]。但是,对富氢煤的成因及其形成条件的研究还不深入,如树皮煤的成煤物质来源、富氢煤中有机质的演化等方面,尤其是选择不同沉积环境的富氢煤样品,对比分析其有机地球化学特征。通过此研究,能够为合理开发富氢煤提供理论支持。

因此,笔者选择的富氢煤样品为树皮煤、含树脂体煤和藻煤,通过煤岩学和有机地球化学方法,系统分析样品的有机地球化学特征,并深入分析富氢煤的洁净煤地质特征,为合理利用富氢煤提供理论支持,从而能够最大化地体现富氢煤的利用价值。

1 样品和试验

1.1 样品选择

样品包括江西乐平晚二叠世龙潭组的树皮煤(下称LP,以下同),辽宁抚顺古近纪始新统古城子组的含树脂体煤(FS)和贵州水城晚二叠世龙潭组藻煤(SC)。将样品破碎至粒度18目(180 μm)进行煤岩学观察,研磨至80目进行煤样的工业分析和元素分析、岩石热解及抽提试验,并对饱和烃抽提物进行气相色谱和色谱-质谱联用分析。

1.2 煤岩学方法

按照国标 GB/T8899—2013《煤的显微组分组和矿物测定方法》对样品进行显微组分的定性、定量分析。反射率测定是在油浸的条件下测试,使用的仪器为 Zeiss Axioskop 40 A 型显微镜及 MSP UV VIS 2000 型显微光度计。在进行煤样的反射率测定前,要用矿物标样对光度计进行校正。

1.3 抽提试验

抽提试验和可溶有机物的族组分分别按照 SY/T 5118—2005《岩石中氯仿沥青的测定》和 SY/T 5119—2008《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》标准进行。应用索氏抽提仪器用氯仿溶剂对样品萃取72 h,可溶部分有机物配成溶液,然后点在烧结的硅胶层析棒上,选择不同极性的溶剂(正己烷、正己烷:二氯甲烷,体积比:1:1)和正己烷:异戊醇(体积比:90:10)依次将试样中的饱和烃、芳烃、非烃和沥青质分离出来,用火焰离子化检测器检测,以峰面积归一化法计算各个族组分的质量百分含量。饱和馏分用于气相色谱实验(GC)和气相色谱质谱实验(GC-MS)分析。

1.4 岩石热解

岩石热解分析,依据 GB/T18602—2012《岩石热解分析》标准进行。试验在配备有机碳模块的 Rock Eval 6 型装置上进行,通氮气。热解起始温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 且持续3 min,以确定 S_1 曲线,之后以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的温度速率升高至800 $^{\circ}\text{C}$ 以确定 S_2 曲线。将样品转移至300~850 $^{\circ}\text{C}$ 的气室中,加热速率为20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,以烧掉所有剩余有机物。

1.5 气相色谱实验(GC)

气相色谱(GC)分析是在带有火焰离子化检测器(FID)的 Agilent 7890 型 GC 气相色谱仪上进行。试验依据 GB/T18340—2010《地质样品有机地球化学分析方法》标准进行,所选用的色谱柱为:弹性石英毛细柱 DB-5(内径:0.25 mm),升温速率为6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度区间:80~310 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气。

1.6 气相色谱质谱实验(GC-MS)

气相色谱-质谱(GC-MS)实验仪器为 Thermo-Trace GC Ultra-DSQ II 气相色谱-质谱联用仪。试验依据《地质样品有机地球化学分析方法》(GB/T18340—2010)标准进行,所选用的色谱柱为:HP-5MS 弹性石英毛细柱(60.00 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),升温程序为:室温升到100 $^{\circ}\text{C}$,持续5 min,然后以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热到320 $^{\circ}\text{C}$ 持续20 min。载气:氮气。质谱条件为:EI 源70 eV,灯丝电流为100 μA ,离子源温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 。通过试验,记录了萘烷(m/z 191)和甾烷(m/z 217)的色谱-质谱图,其相对丰度通过计算峰强度来确定,化合物通过保留时间鉴定。

2 结果与讨论

2.1 样品的基本性质

样品的基本性质见表 1。从表 1 可以得出,乐平煤、抚顺煤和水城煤样品的氢含量均较高,分别为 6.14%、5.00% 和 8.06%。乐平煤和水城煤挥发分含量也较高,分别达到 52.80% 和 61.69%。从表 1 也

表明,样品的显微组分主要均由镜质组和类脂组组成,其中乐平煤的树皮体含量高达 67.4%,抚顺煤的树脂体含量为 9.4%,水城煤的藻类体含量为 81.2%。镜质组含量在乐平煤、抚顺煤和水城煤样品的含量分别为 23.8%、89.2% 和 14.6%。乐平煤、抚顺煤和水城煤的平均最大镜质体反射率分别为 0.69%、0.56% 和 0.72%。

表 1 煤样的基本特征

Table 1 Basic characteristics of coal samples

样品	工业分析/%			元素分析/%				显微组分含量/%						$R_{o,max}/\%$
	M_{ad}	A_d	V_{daf}	C	H	O	S_t	V	I	Ba	Re	Alg	Sp	
LP	1.02	8.15	52.80	79.77	6.14	11.48	1.07	23.8	7.8	67.4	—	—	1.0	0.69
FS	6.79	3.84	38.78	76.16	5.00	16.51	0.46	89.2	1.2	—	9.4	—	0.2	0.56
SC	0.82	18.3	61.69	83.5	8.06	6.84	0.33	14.6	1.6	—	—	81.2	2.6	0.72

注: M_{ad} 为水分; A_d 为灰分; V_{daf} 为挥发分; S_t 为全硫; V 为镜质组; I 为惰质组; Ba 为树皮体; Re 为树脂体; Alg 为藻类体; Sp 为孢子体; $R_{o,max}$ 为平均最大镜质体反射率。

2.2 生烃性能分析

2.2.1 有机质丰度

有机质丰度是生烃性能评价的重要指标。笔者通过测定总有机碳含量(TOC)、生烃潜量(S_1+S_2)等指标评价有机质丰度。岩石热解分析和有机碳测定的试验结果见表 2。

表 2 样品的岩石热解数据

Table 2 Rock-Eval data of coal samples

样品	TOC/ %	S_1 / ($mg \cdot g^{-1}$)	S_2 / ($mg \cdot g^{-1}$)	S_1+S_2 / ($mg \cdot g^{-1}$)	T_{max} / ℃	HI/ ($mg \cdot g^{-1}$)
LP	68.41	8.21	234.25	242.46	438	343
FS	68.90	2.91	98.96	101.87	424	144
SC	62.80	7.90	274.50	282.40	448	437

注: S_1 为游离烃; S_2 为热解烃; T_{max} 为最高热解峰温度;HI 为氢指数。

从表 2 可以得出,乐平煤和抚顺煤的总有机碳含量相差不大,在 68.41%~68.90% 范围内,水城煤总有机碳含量相对较低,但也大于 60%。水城煤和乐平煤的的生烃潜量较高,分别为 282.4 mg/g 和 242.46 mg/g ,抚顺煤较低,为 101.87 mg/g 。水城煤的氢指数含量最高,为 437 mg/g ,其次是乐平煤,为 343 mg/g ,而抚顺煤最低,为 144 mg/g ,这与元素分析结果中氢含量和显微组分组成有关(表 1)。

2.2.2 有机质类型

采用干酪根元素分析法^[11](图 1a)和岩石热解法 HI- T_{max} ^[12](图 1b)划分煤样的有机质类型。水城煤是 I 型干酪根,乐平煤为 II₁-II₂ 型干酪根,抚

顺煤为 II₂ 型干酪根偏向 III 型干酪根,这与样品的显微组分特征结果一致。结合显微镜镜下观察结果分析,水城煤的藻类体含量高达 81.2%。因为藻类体属于 I 型干酪根,其氢含量和 H/C 原子比较高。乐平煤中树皮体含量较高,树皮体属于 II 型干酪根。在抚顺煤中,树脂体的含量为 9.4%,主要以镜质组含量高为特征,而镜质组属于 III 型干酪根。

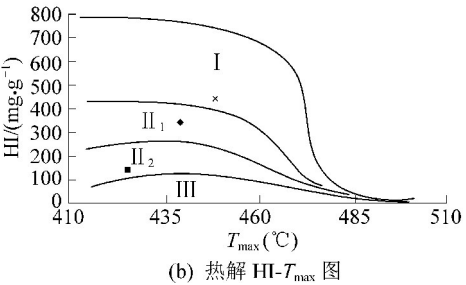
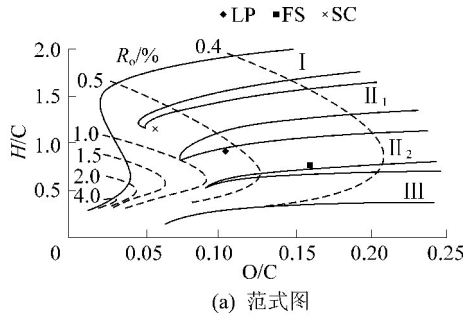


图 1 煤岩样品有机质类型划分

Fig.1 Organic style classification of the samples used

2.2.3 有机质成熟度

选择平均最大镜质体反射率 $R_{o,max}$ 和 T_{max} 来判断有机质成熟度。以平均最大反射率 0.5%、0.7%、

1.2%和 2.0%为成熟度划分标准^[13],可以得出抚顺煤处在低成熟阶段,乐平煤处于低成熟阶段-成熟阶段早期,水城煤已进入成熟阶段。岩石热解结果(表 2)表明,抚顺煤的 T_{\max} 为 424 ℃,乐平煤 T_{\max} 为 438 ℃,水城煤 T_{\max} 为 448 ℃。因此结合平均最大镜质体反射率和 T_{\max} 值分析,抚顺煤成熟度处于未成熟-低成熟阶段,乐平煤处于成熟阶段早期,而水城

煤处于成熟阶段。根据有机质丰度、有机质类型和有机质成熟度的数据,乐平煤是良好的洁净煤原料,比如乐平煤可以用来进行作为液化和制氢的原料。

2.3 分子组成特征

2.3.1 正烷烃和类异戊二烯

样品抽提物中的饱和烃色谱如图 2 所示,其相应的有机地球化学参数特征统计见表 3。

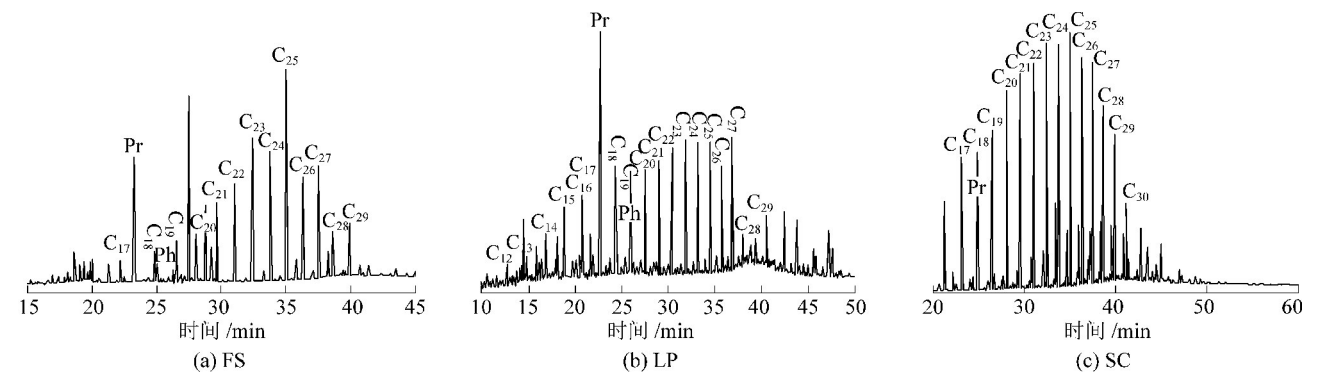


图 2 样品的饱和烃色谱图
Fig.2 The GC of saturated hydrocarbon

表 3 样品饱和烃参数分析

样品	正构烷烃					类异戊二烯烃		
	碳数范围	主峰碳数	OEP	CPI	$\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
LP	C ₁₂ -C ₂₉	C ₂₃	1.02	1.61	0.94	3.72	2.59	0.73
FS	C ₁₃ -C ₃₂	C ₂₅	1.63	1.79	0.29	6.40	5.42	0.71
SC	C ₁₃ -C ₃₂	C ₂₅	1.03	1.11	0.48	2.24	0.79	0.35

注:① OEP (奇偶优势比, odd - even predominance) = $\frac{c_i + 6c_{i+2} + c_{i+4}}{4c_{i+1} + 4c_{i+3}}^{(-1)^{i+1}}$; ② CPI (碳优势指数, Carbon Predominance Index) = $\frac{\sum_{i=12}^{16} c_{2i+1}}{2} \left(\frac{1}{\sum_{i=12}^{16} c_{2i}} + \frac{1}{\sum_{i=12}^{16} c_{2i+2}} \right)$, c_i 为主峰碳; ③ $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$: 低碳数/高数碳正构烷烃之比; ④ Pr/Ph: 姥鲛烷/植烷 (2,6,10,14-四甲基十五烷/2,6,10,14-四甲基十六烷)。

从图 2 所示中样品的峰形特征均表现为单峰型,碳数范围位 $nC_{12} \sim nC_{32}$ 。乐平煤的主峰碳为 C_{23} ,抚顺煤和水城煤的主峰碳为 C_{25} 。抚顺煤具有高 OEP 和 CPI 值、高分子量化合物 (ΣC_{22+}) 含量较高,表明其有机物质主要是来源于陆源有机物。乐平煤的 CPI 值较高,OEP 值较低, $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 较高,反映其母质来源高等植物和低等生物均存在^[14-15]。水城煤的 OEP 和 CPI 值均较低。在光学显微镜下观察表明,水城煤中藻类体含量极高,应为低碳数含量较高,但其正构烷烃分布规律显示为后单峰型。依据水城煤的镜质组反射率 (0.72%),可能是水城煤随着煤化作用增加,藻类体受热迅速变化,脂肪烃侧链脱氢脱氧并发生缩合反应,因此,水城煤的饱和

烃碳数整体增加,表现为高碳数烷烃占优势。

2.3.2 萜烷、甾烷

样品的萜烷 ($m/z191$) 和甾烷 ($m/z217$) 谱图分布如图 3 和图 4 所示,相关有机地球化学参数统计见表 4。

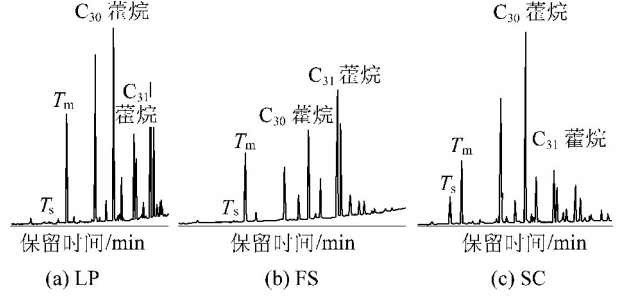


图 3 样品的 $m/z191$ 质量色谱图
Fig.3 Mass chromatogram of $m/z191$ of the samples used

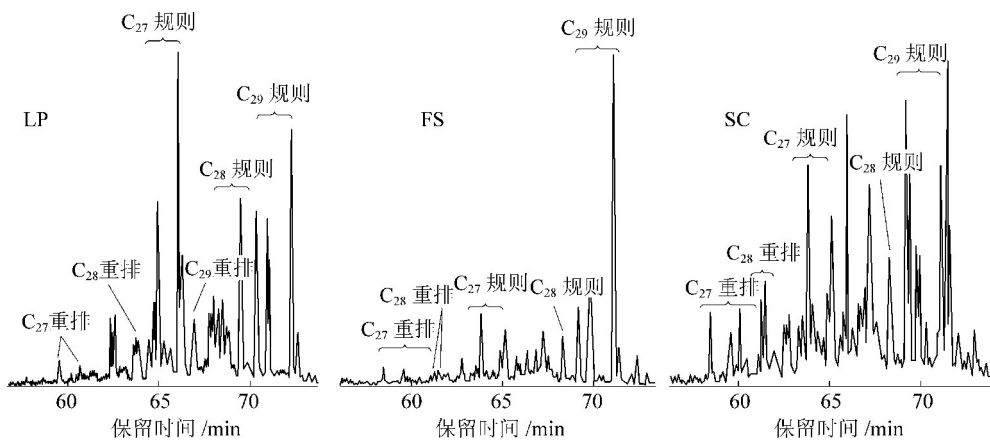


图 4 样品的 m/z171 质量色谱图

Fig.4 Mass chromatogram of m/z191 of the samples used

从谱图 3 和 4 中可以看出,样品均具有较高的规则甾烷含量和 C₃₀藿烷含量。

表 4 萜类、甾烷等生物标志化合物参数

Table 4 Parameters of Terpenes, Sterane and other Biomarker compounds

成熟度指标 ^[16]	煤样		
	FS	SC	LP
T_s/T_m	—	0.41	0.05
$C_{31}\alpha\beta/(22S+22R)$	0.57	0.59	0.58
$C_{30}\alpha\beta/(\beta\alpha+\beta\beta)$	1.90	3.95	4.44
$C_{29}20R\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0.32	0.35	0.39
$\alpha\alpha\alpha C_{29}20S/(20S+20R)$	0.25	0.56	0.44

注: T_m/T_s : 17 α (H)-22,29,30-C₂₇三降藿烷(Trisnorhopane)/18 α (H)-22,29,30-C₂₇三降藿烷; $C_{31}\alpha\beta/(22S+22R)$: 17 α (H),21 β (H)-C₃₁升藿烷(homohopane)22S/(22S+22R); $C_{30}\alpha\beta/(\beta\alpha+\beta\beta)$: 17 α (H),21 β (H)-C₃₀藿烷/(17 β (H),21 α (H)-C₃₀莫烷+17 β (H),21 β (H)-C₃₀藿烷); $C_{29}20R\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$: 24-乙基-5 α (H),14 β (H),17 β (H)/(5 α (H),14 β (H),17 β (H)+5 α (H),14 α (H),17 α (H))-C₂₉甾烷; $\alpha\alpha\alpha C_{29}20S/(20S+20R)$: 24-乙基-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-C₂₉甾烷 20S/(20S+20R)

从表 4 中 3 个样品的 $C_{31}\alpha\beta/(22S+22R)$ 参数接近异构化终点值 0.6,说明样品均已进入生油门限。抚顺煤中藿烷的成熟度指标 $C_{30}\alpha\beta/(\beta\alpha+\beta\beta)$ 值较低,而水城煤和乐平煤较高。 $C_{30}\beta\beta$ 藿烷是低熟标志, $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷主要存在于成熟源岩和原油中。 $C_{30}\beta\beta$ 藿烷极其不稳定,随着热演化作用增加, C_{30} 藿烷进行 $\beta\beta\rightarrow\beta\alpha\rightarrow\alpha\beta$ 生物构型转化,即 $C_{30}\alpha\beta/(\beta\alpha+\beta\beta)$ 增大。抚顺煤样品的 T_s 含量较低未能测出,可能是因成熟度较低,或无机基质的酸性催化^[17]。乐平煤和水城煤的 T_s/T_m 也不高。据研

究^[16], $T_s/T_m<1$ 是低熟油的共性,但是 $T_s/T_m<1$ 的原油并不一直都是低熟,所以, T_s/T_m 可以作为成熟度的辅助指标。甾烷指标 $C_{29}20R\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 与 $\alpha\alpha\alpha C_{29}20S/(20S+20R)$ 随成熟度增加逐渐升高,因此也可以反映烃源岩的成熟度。抚顺煤、水城煤、乐平煤的 $C_{29}20R\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值分别为 0.32、0.35、0.39; $\alpha\alpha\alpha C_{29}20S/(20S+20R)$ 的值分别为 0.25、0.56、0.44。参考前人甾烷指数成熟度的划分标准^[18],抚顺煤为未成熟到低成熟,乐平煤与水城煤已进入成熟阶段,这与第 2.2.3 节部分有机质成熟度的分析结果一致。

3 结 论

本研究应用光学显微镜、岩石热解、GC、GC-MS 等手段研究了富氢煤的煤岩学特征和有机地球化学特征,取得 3 条结论。

1) 样品的典型煤岩学特征是类脂组含量较高,其中乐平煤的树皮体含量高达 67.2%,抚顺煤的树脂体含量为 9.4%,水城煤的藻类体含量为 81.2%。乐平煤、抚顺煤和水城煤样品的氢含量分别达到 6.14%、5.00%和 8.06%。

2) 样品的有机质类型分别为水城煤是 I 型干酪根;乐平煤为 II₁-II₂型干酪根;抚顺煤为 II₂型干酪根偏向 III 型干酪根。TOC 和 S₁+S₂ 等指标表明,乐平煤和水城煤具有极好的生烃潜力。根据平均最大镜质体反射率、 T_{max} 值、 $C_{30}\alpha\beta/(\beta\alpha+\beta\beta)$ 、 $\alpha\alpha\alpha C_{29}20S/(20S+20R)$ 等指标,抚顺煤处于未成熟阶段,乐平煤处于生油窗的早期成熟阶段,水城煤处于成熟阶段。

3)样品的有机地球化学特征表明,抚顺煤成煤母质来源主要为陆源高等植物,乐平煤以高等植物为主,低等植物参与,水城煤主要以低等藻类为主。

参考文献(References):

- [1] 王绍清,唐跃刚,李正越,等.特殊原生成因煤的特性和分布研究[J].洁净煤技术,2016,22(1):20-25.
WANG Shaoqing, TANG Yuegang, LI Zhengyue, *et al.* Distribution and special characteristics of special coal types originated from syn-genetic formation[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(1): 20-25.
- [2] WANG Shaoqing, TANG Yuegang, SCHOBERT H H, *et al.* A thermal behavior study of Chinese coals with high hydrogen content[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(1): 37-44.
- [3] 王宁梓,徐 祥,薛晓勇,等.煤加氢热解及热解焦气化特性试验研究[J].煤炭科学技术,2017,45(1):214-220.
WANG Ningzi, XU Xiang, XUE Xiaoyong, *et al.* Experimental study of coal pyrolysis in hydrogen atmosphere and coal char gasification characters[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(1): 214-220.
- [4] 董泽亮,李贤庆,张明扬,等.中-高热演化阶段煤系烃源岩生气潜力评价[J].煤炭科学技术,2015,43(12):129-136.
DONG Zeliang, LI Xianqing, ZHANG Mingyang, *et al.* Gas potential evaluation of coal measures source rock with medium-high thermal evolution stage[J]. Coal Science and Technology, 2015, 43(12): 129-136.
- [5] 王绍清,唐跃刚, SCHOBERT H H, 等.富含树皮体和半丝质体煤的液化反应性和¹³C-核磁共振分析的研究[J].燃料化学学报,2010,38(2):129-133.
WANG Shaoqing, TANG Yuegang, SCHOBERT H H, *et al.* Liquefaction reactivity and ¹³C-NMR of coals rich in barkinite and semi-fusinite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(2): 129-133.
- [6] 韩德馨,任德貽,郭敏泰.浙江长广煤田树皮残植煤的成因及其沉积环境[J].沉积学报,1983,1(4):4-17.
HAN Dexin, REN Deyi, GUO Mintai. Origin of bark liptobiolite and its depositional environment of changguang coalfield, zhejiang province[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1983, 1(4): 4-17.
- [7] 韩德馨.中国煤岩学[M].徐州:中国矿业大学出版社,1996.
- [8] 肖贤明.中国煤及生油岩中树脂体的成因类型及成烃特征[J].石油勘探与开发,1991,18(4):33-39,101.
XIAO Xianming. The origin of types of resinite and their hydrocarbon-generating characteristics in coal and oil source rocks [J]. Petroleum Exploration and Development, 1991, 18(4): 33-39, 101.
- [9] 林 骥.早古生代高变质藻煤成因的稳定同位素(硫、碳、氧)研究初试[J].地质论评,1983,29(3):234-244.
LIN Ji. A preliminary study of sulphur, carbon and oxygen isotope evidence for the origin of early paleozoic highly metamorphosed boghead coal[J]. Geological Review, 1983, 29(3): 234-244.
- [10] 张军营,李太任,刘秀卿.藻煤、烛煤、腐植煤共生煤层的有机地球化学特征及成烃评价[J].山西矿业学院学报,1994,12(1):71-77.
ZHANG Junying, LI Tairen, LIU Xiuqing. The organic geochemical character of the intergrown coal-seam composed of boghead coal, cannel coal and humic coal, and its effect on the formation of hydrocarbon[J]. Shanxi Mining Institute Learned Journal, 1994, 12(1): 71-77.
- [11] 杨万里,李永康,高瑞祺,等.松辽盆地陆相生油母质的类型与演化模式[J].中国科学,1981,24(8):1000-1008.
YANG Wanli, LI Yongkang, GAO Ruiqi, *et al.* Types and evolution models of terrestrial raw oils in Songliao Basin [J]. Scientia Sinica, 1981, 24(8): 1000-1008.
- [12] MUKHOPADHYAY P K, WADE J A, KRUGE M A. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotia Basin, Canada[J]. Organic Geochemistry, 1995, 22(1): 85-104.
- [13] 郭立言.生油岩热解快速定量评价[M].北京:科学出版社,1986.
- [14] POWELL T G, BOREHAM C J. Terrestrially sourced oils; where do they exist and what are our limits of knowledge; a geochemical perspective[J]. Geological Society London Special Publications, 1994, 77(1): 11-29.
- [15] TISSOT B. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum [J]. AAPG Bulletin, 1973, 58(3): 499-506.
- [16] 任军虎,王万春,康 晏.有机地球化学指标的分析[J].矿物岩石地球化学通报,2006,25(3):266-271.
REN Junhu, WANG Wanchun, KANG Yan. The analysis of organic geochemistry indexes [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(3): 266-271.
- [17] SEIFERT W K, MOLDOWAN J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1978, 42(1): 77-95.
- [18] 周光甲.用广义对应分析法筛选生物标志物指标-兼论济阳坳陷原油的成熟度[J].石油与天然气地质,1987,8(2):153-162.
ZHOU Guangjia. Screening of biomarker indices by generalized correspondence analysis discussion on crude oil maturity of jiyang depression[J]. Oil and Gas Geology, 1987, 8(2): 153-162.