

# 煤层气组分浓度异常及其地球化学成因

兰凤娟<sup>1</sup>, 秦勇<sup>1,2</sup>, 林玉成<sup>3</sup>

(1. 中国矿业大学资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116; 2. 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 云南省煤田地质局, 云南 昆明 650034)

**摘要:**煤层气组分浓度异常蕴含着丰富的地球化学成因信息, 某些有害组分的异常浓度往往会对矿工人身健康造成影响。为此, 基于相关文献和资料从重烃浓度异常、氧化物气体浓度异常、硫化氢浓度异常三个方面总结了国内外研究进展, 分析了关于煤层气组分浓度异常地球化学成因的种种假说, 认为目前对煤层气组分浓度异常的成因尚欠深入理解, 有必要结合具体实例开展解剖研究, 并从新的视角予以探讨。

**关键词:**煤层气; 组分; 浓度异常; 成因

**中图分类号:** P618.110.4

**文献标识码:** A

## Concentration Anomaly of CBM Components and Its Geochemical Origin

Lan Fengjuan<sup>1</sup>, Qin Yong<sup>1,2</sup> and Lin Yucheng<sup>3</sup>

(1. School of Resource and Earth Science, CUMT, Xuzhou, Jiangsu 221116; 2. Key Laboratory of CBM Resources and Reservoir-forming, Ministry of Education; 3. Yunnan Bureau of Coal Geological Exploration, Kunming, Yunnan 650034)

**Abstract:** The concentration anomaly of CBM components contains abundant geochemical genesis information; while anomalous concentration of some harmful components will impact miner's health. Ad hoc, from three aspects of heavy hydrocarbon, oxide gas and hydrogen sulfide concentration anomalies on the basis of related documents and data, summed up research progress both at home and abroad. Analyzed a variety of hypotheses with regard to geochemical origin of CBM component anomalies, considered that the question for discussion is still short of comprehension or understanding at present, it is necessary to combine concrete specific examples and carry out dissecting analysis to discuss the issue from new angle of view.

**Keywords:** CBM; component; concentration anomaly; origin

煤层气一般主要由 CH<sub>4</sub> 构成, 次要组分多为重烃(C<sub>2+</sub>)、N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 微量组分有 Ar、H<sub>2</sub>、He、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、CO 等<sup>[1]</sup>。据<sup>[2]</sup>对美国 1 400 口煤层气生产井气体成分的统计结果, 煤层气平均成分为: CH<sub>4</sub>, 93%; CO<sub>2</sub>, 3%; C<sub>2+</sub>, 3%; N<sub>2</sub>, 1%; 干湿指数(C<sub>1</sub>/C<sub>1-5</sub>), 0.77~1.0。对比之下, 我国某些地区煤层气组分出现异常, 主要表现为重烃、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub> 等气体成分的浓度偏高。煤层气组分浓度异常往往隐含着丰富的成因信息, 研究这一问题对于煤矿生产安全及煤层气综合利用也有重要意义。为此, 本文分析了国内外相关资料, 总结了关于其成因的种种探讨, 目的是为今后的深入研究提供一定基础。

### 1 煤层气中重烃浓度异常及其成因

中国煤层气虽然总体上以干气为特征, 但也发现了大量“湿气”的实例。这些实例中, 煤层气中重

烃浓度通常在 5%~25% 之间, 甚至出现了重烃浓度大于甲烷浓度的现象<sup>[3]</sup>。就云、贵、川的龙潭组而言, 云南恩洪矿区煤层气中重烃浓度往往较高, 其次是黔西和重庆地区<sup>[4]</sup>。在恩洪矿区, 煤层气中乙烷浓度达 4.38%~33.90%, 一般在 16% 左右; 丙烷浓度 0.7%~5.88%, 一般小于 3%<sup>[5]</sup>。在江苏南部、浙江长兴、辽宁北票、重庆南桐等地, 煤层气中重烃浓度也显著偏高<sup>[6]</sup>。

关于煤层气中重烃异常的成因, 有生气母质说、油气渗透说、接触变质说、煤化作用阶段说,<sup>[3]</sup>综合分析认为, 煤层气重烃浓度偏高的原因在于以下几个因素。

①生气母质因素。我国浙江、贵州等地龙潭组煤层中木栓质体含量往往较高。吴俊等<sup>[7]</sup>曾选择浙江长广煤田镜质组最大反射率为 0.70% 的树皮煤(木栓质体含量 91%) 进行生气热模拟试验, 发现重烃浓度整个热模拟演化过程中均超过 7%, 在相当于焦煤的热演化阶段甚至高达 43%。

②煤化作用阶段差异。肥煤和焦煤初期阶段是

**基金项目:**国家自然科学基金重点项目(40730422)资助。

**作者简介:**兰凤娟(1986—), 女, 博士研究生, 煤层气地质。

**收稿日期:**2009-03-05

**责任编辑:**唐锦秀

有机质生油的高峰期,这是造成煤层气中重烃浓度相对增高的一个重要原因。根据我国统计资料,在整个煤级序列中,镜质组最大反射率处于 0.9%~1.4% 之间煤层的煤层气中重烃浓度明显较高<sup>[3,8]</sup>。这一现象是煤有机质中含碳氢侧链或基团在适宜地层温度下热降解的结果,随着受热温度或煤级的进一步提高,煤中重烃将会发生热裂解而形成甲烷,从而使重烃浓度降低。

③ 烃类物质驱替效应。许多煤层具有煤、油、气共生的特征,含油性高的煤层中较多的液态烃占据了煤中有效孔隙,并驱替气态烃运移。分子量越小,被驱替的效应就越为明显。这种差异驱替特性,造成 C<sub>2</sub> 以上重烃气体在煤层中相对富集。

④ 煤对气体组分的差异吸附作用。由于被吸附势的差异,煤对重烃气体成分的吸附能力比对甲烷的要大。在煤微孔中,重烃气体分子主要被吸附在孔壁表面,甲烷分子主要位于重烃分子吸附层之上。被吸附力的这种差异,造成甲烷分子易于运移,导致煤层中重烃气体相对富集。

⑤ 煤微孔隙分子筛作用。煤中孔隙分布极不均匀,对于分子直径大小不一的烃类气体具有明显的分子筛作用。甲烷气体分子直径最小,在煤层中最易运移;重烃气体分子直径较大,在运移过程中常受到孔径制约而停滞于孔隙中,使重烃气体相对富集,且常以较高压力状态存在。

煤岩显微组分很大程度上决定了煤层的产烃能力。通常认为,富壳质组煤层具有产油倾向,富镜质组煤层具有产气倾向。岩相学和地球化学研究表明,高或中等挥发份烟煤中,以壳质组为主的腐泥煤生成湿气和液态烃,以镜质组为主的腐殖煤生成干气<sup>[9]</sup>。Alsaab 等<sup>[10]</sup>基于密闭条件热模拟实验比较了乌克兰石炭纪 Donets 煤层和墨西哥白垩纪 Sabinas 煤层,发现 Donets 煤层中产生了更多的湿气,认为这可能与 Donets 煤层含有更多的壳质组分(6%~20%)和凝胶成因的碎屑镜质体有关。某些种类镜质组分也具有生成较高重烃浓度气体的能力<sup>[11-15]</sup>。例如,新西兰富氢煤层中镜质组含量在 80% 以上,但具有很高的产油能力<sup>[16,17]</sup>;研究发现挪威北海中侏罗纪腐殖煤中壳质组含量和产油能力之间没有明确关系;Gentzis 等<sup>[18]</sup>认为,加拿大阿尔伯塔 Medicine River 煤层(乙烷和丙烷浓度 5%)湿气来源于煤中大量的富氢镜质组分。

某些学者注意到由于镜质组吸附作用造成煤排出烃类成分的变化。Given<sup>[19]</sup>、Derbyshire 等<sup>[20]</sup>、Erdmann 等<sup>[21]</sup>发现,煤层中产生的油被吸附在镜质

组微孔中。<sup>[22]</sup>采用分子直径的概念研究了镜质组中微孔的吸附作用,基于杜平宁—兰德科维奇(Dubinín-Radushkevitch)理论建立起来的镜质组吸附模型模拟排出了高含量的芳香族气体冷凝物,认为显微组分微孔的分布和交叉连接密度可能对煤层排出烃类的成分起着决定性作用,干酪根中吸附溶解过程影响到了煤层排出的烃类物质成分。

基于上述现状,笔者认为,目前对煤层气中重烃异常成因的欠缺深入理解。首先,除煤岩显微组分外,很多因素都可能造成重烃浓度异常,如金属元素或矿物的催化作用、微生物作用、古地热场异常、岩浆作用、孔隙结构特征、气体运移吸附过程等,对这些可能的原因缺乏深入探讨和验证。第二,对每一种煤岩显微组分对重烃浓度的影响及其作用过程,目前还没有形成一个系统而完整的认识。第三,如果重烃浓度异常是多种因素综合作用的结果,那么每一种因素对重烃浓度到底会造成多大的影响,相对贡献如何,目前尚无定量研究的结论。第四,每一重烃异常区或异常煤层都有其自身特有的地质条件,迄今未见精细解剖任何实例的研究成果。

## 2 煤层气中氧化物气体浓度异常及其成因

煤层气中所含氧化物气体主要为碳的氧化产物,如二氧化碳和一氧化碳。这些气体浓度异常尽管在煤层中并不多见,但其中蕴含的成因信息却极其丰富。

### 2.1 二氧化碳浓度异常

煤层气组分绝大多数以 CH<sub>4</sub> 为主,但在一些矿区或煤层中却以 CO<sub>2</sub> 为主,世界上存在一些煤矿井 CO<sub>2</sub> 突出的实例。据现有文献记载,煤矿首次 CO<sub>2</sub> 突出发生于 1894 年波兰下西里西亚煤矿,至 1964 年该矿 CO<sub>2</sub> 累计突出达 1060 次,到 80 年代中期达到 1650 次,突出气体中 CO<sub>2</sub> 浓度均高达 97.0%<sup>[22]</sup>。另一个煤矿 CO<sub>2</sub> 突出较为严重的国家的澳大利亚,在新南威尔士南部煤田、库珀盆地和鲍温盆地,含煤地层中聚集大量高浓度 CO<sub>2</sub> 气,使部分煤矿成为 CO<sub>2</sub> 突出矿井。例如,鲍温盆地 2 号煤矿 1 号平硐区在采深 180m 以下后,发生了 8 次 CO<sub>2</sub> 突出,且都与断层有关<sup>[23,24]</sup>。

我国煤矿首次 CO<sub>2</sub> 突出发生于 1975 年 6 月 13 日,突出矿井为吉林省营城煤矿五号井,突出点位于中侏罗统含煤地层 2 号煤层与 3 号煤层之间的砂岩,距井田边界主断裂 F<sub>2</sub> 断层不到 500m。在该井田,沿 F<sub>2</sub> 断裂所发育的火山岩厚度最大。研究者初步认为,CO<sub>2</sub> 气源来自火山岩,气体被吸附聚集在高

岭石岩层及其破碎带中,而突出与  $F_2$  断层关系密切<sup>[25,26]</sup>。吉林省延边和龙煤矿松下坪并于 1984 年 7 月 2 日首次发生  $CO_2$  突出,至 1986 年 1 月共发生 21 次突出和 5 次喷出,突出和喷出点均位于次火山岩下伏上侏罗统煤层之间的砂砾岩,认为  $CO_2$  成因以火山无机源为主,有部分煤化有机源的混合型气体<sup>[24]</sup>。

在我国个别矿区或井田,煤层中  $CO_2$  含量及浓度极高,如甘肃窑街矿区、河北峰峰矿区羊东井田等<sup>[6]</sup>。窑街海石湾勘探区的煤层气干燥系数在 70% 左右,但  $CO_2$  含量可达  $5.30m^3/t$ ,浓度高达 58.83% (表 1)。羊东井田的煤层甲烷浓度为 11.08%~96.01%,平均 66.52%,但在井田东部  $F_{19}$  断层附近  $CO_2$  浓度高达 86.72%。

表 1 甘肃窑街矿区海石湾勘探区煤层气化学组分统计

Table 1 Statistics of Haishiwan exploration area CBM chemical component, Yaojie mining area, Gansu

煤层	煤层气含量/ $m^3 \cdot t^{-1}$				煤层气组分浓度/%			
	$CH_4$	$CO_2$	$C_{2-4}$	总量	$CH_4$	$CO_2$	$C_{2-4}$	总量
煤 1 (8 孔 8 样)	0.08~2.29 0.95	0.17~2.44 1.14	0.08~1.16 0.45	0.33~3.92 2.54	8.31~67.04 29.02	12.24~66.52 33.21	4.08~17.03 8.50	8.94~69.71 29.27
煤 2 (30 孔 65 样)	0.11~6.22 1.87	0.30~10.00 5.30	0.05~1.45 0.72	0.94~12.05 7.89	0.48~68.79 24.03	13.71~90.89 58.83	1.36~13.08 4.17	0.15~52.89 12.97

煤层中  $CO_2$  富集的原因目前尚不十分清楚,可能与深部壳源气顺深大断裂导入煤层有关,深部碳酸盐岩岩浆热变气体、含煤地层烧变气体等也可能构成煤层  $CO_2$  的气体来源<sup>[6]</sup>。Katarta 在研究波兰匹亚斯特和斯武毕克煤田的气体同位素时发现,煤层气中  $CO_2$  占气体总量的 98.9%~99.9%,其  $\delta^{13}C$  值为  $-10.5‰$ ~ $-7.0‰$ ,属于岩浆岩或上地幔成因;我国甘肃窑街矿区煤层突出  $CO_2$  的  $\delta^{13}C$  值在  $-4.19‰$ ~ $-3.64‰$  之间,窑街矿务局曾认为气体可能来自上地幔,但另一种意见则认为超基性岩浆热解大理岩的产物<sup>[26]</sup>。陶明信等<sup>[27]</sup>和李兆兴<sup>[29]</sup>发现,窑街矿区煤层  $CO_2$  突出气体及矿区南、北部煤层气的  $3He/4He$  值均为 10~8 量级,认为  $CO_2$  可能是大面积含煤地层自燃或热解的产物。此外,岩浆侵入煤层,煤层甲烷在高温下与硫酸盐作用生成碳酸盐矿物的过程中也可形成中间产物  $CO_2$ <sup>[30]</sup>。

## 2.2 一氧化碳浓度异常

近年来,许多煤矿在开采过程中检测到煤层气中  $CO$  浓度长期超过《煤矿安全规程》标准的问题。例如,2000 年扎赉诺尔煤业集团西山矿南斜井在开采  $N_3$  煤层时,发现煤层中伴生  $CO$  气体,浓度高达 1%;铁北矿在煤层开采过程中也发现伴生  $CO$  气体<sup>[31]</sup>;2003 年大雁二矿在开采 30# 煤层的 250 综采工作面回风巷中  $CO$  气体长期超限<sup>[32]</sup>。又如,2003 年开滦煤业集团东欢坨矿在开采 8 号煤层时发现  $CO$  气

体长期超限,2005 年荆各庄煤矿、崔家寨煤矿以及靖远煤业集团大水头煤矿也相继发现类似现象<sup>[33,34]</sup>;在宁夏、陕北及河北等地的某些煤层开采过程中发现,工作面上隅角  $CO$  气体经常超限,浓度甚至高达  $100 \times 10^{-6}$  以上<sup>[35]</sup>。

某些研究者认为,矿井  $CO$  气体超限现象,不全是因为煤层自燃发火或其它火灾的原因,极有可能是煤层中天然伴生的  $CO$  气体所造成<sup>[32,36,37]</sup>。关于这方面的研究,目前已取得如下主要认识。

①煤化作用过程中形成  $CO$  气体。煤的氧化能力主要取决于煤中有机质含氧官能团的多少<sup>[31]</sup>。在煤化作用过程中,有机质大分子结构上的侧链和基团(羟基- $OH$ 、甲基- $CH_3$ 、羧基- $COOH$ 、2-醚基- $O-$ )发生热降解,生成  $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  等挥发物气体,一部

分游离在煤岩微孔隙及裂隙中,一部分溶解在孔隙或裂隙的水中,还有一部分通过分子渗滤或微粒渗

透运移到煤层顶底板岩层或其它岩层中。其中,游离在煤岩微孔隙及裂隙中的  $CO$  可被煤层吸附,从而构成矿井  $CO$  气体的重要来源。

②煤缓慢氧化过程中形成  $CO$  气体。徐精彩等<sup>[38]</sup>认为,煤表面分子中桥键( $-CH_2OH-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CHR-CH_2-$ 、 $-CH_3-$ )和侧链( $-CH_2-OH$ 、 $CH_3-O-$ 、 $-CHO$ )能在常温下与氧复合产生  $CO$ 、 $CO_2$  气体。杨广兴<sup>[32]</sup>认为,采煤机割落的煤炭、采空区和上区段采空区内的残留煤炭以及煤壁裂隙都能够在常温条件下和空气中氧气作用,缓慢氧化产生  $CO$  气体。

③地质构造作用过程中形成  $CO$  气体。毛允德等<sup>[39]</sup>认为,地质构造作用(如岩浆侵入)使得煤级局部增强,形成异常区域,生成的  $CO$  被煤体吸附而保存下来。杨广兴<sup>[32]</sup>、李增华等<sup>[40]</sup>认为,煤在外力(如地应力)作用破碎,造成煤中有机质分子键断裂,产生大量自由基;自由基可存在于煤颗粒表面,也可存在于煤内部新生的裂纹表面,自由基与氧发生氧化反应生成  $CO$ 。

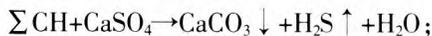
## 3 煤层气中硫化氢浓度异常

煤层气中  $H_2S$  浓度通常很低,前人对其研究很少。但是,近年来一些地区煤层涌出气体中出现  $H_2S$  浓度异常( $>0.006\%$ )的现象,严重影响到矿工的人身健康。例如,枣庄矿区八一煤矿掘进工作面炮眼中  $H_2S$  达  $0.02\%$ ~ $0.50\%$ ,超过规程规定指标 2~95 倍。

研究认为,该矿 H<sub>2</sub>S 浓度异常可能与燕山晚期辉绿岩岩墙的侵入作用有关,岩浆热使煤和围岩中含硫有机质和硫酸盐岩发生热化学分解和热化学还原作用,生成的 H<sub>2</sub>S 气体被吸附或充填于岩墙两侧煤层的孔隙、裂隙之中,从而造成矿井瓦斯中 H<sub>2</sub>S 浓度异常<sup>[41]</sup>。再如,山西柳林矿区西曲矿南一盘区开采太原组 9 号煤层,在 2004 年底出现 H<sub>2</sub>S 浓度异常,在采机下风侧 H<sub>2</sub>S 浓度最高曾达 100~300×10<sup>-6</sup>。张崇智等<sup>[42]</sup>分析认为,该处 H<sub>2</sub>S 既可能是硫酸盐还原菌通过对硫酸盐的异化还原作用而形成(9 号煤层埋藏浅),也可能来源于 8 号煤层采空区的次生物 H<sub>2</sub>S。

目前,认为煤层中自然形成的 H<sub>2</sub>S 具有 3 种化学成因类型。

①热化学成因。当含煤地层中硫酸盐和气态烃接触时,有可能发生氧化还原反应,即硫酸盐被还原和气态烃被氧化,生成 H<sub>2</sub>S 气体,即:



同时,有机碳与含煤地层硫酸盐反应生成 H<sub>2</sub>S,即:



形成的 H<sub>2</sub>S 气体以吸附、游离或溶解态赋存于煤层中,在煤炭开采过程中形成矿井瓦斯 H<sub>2</sub>S 浓度异常,如山东枣庄矿区八一煤矿、微山矿区崔庄煤矿等。

②生物化学成因。由生物降解、微生物硫酸盐还原作用形成的原生 H<sub>2</sub>S 气体只可能存在于泥炭—褐煤阶段,但在地下水作用下微生物硫酸盐还原作用可在低—中煤级煤层中形成次生 H<sub>2</sub>S 气体<sup>[44]</sup>。

③岩浆热液成因。在地球内部,硫元素的丰度远高于地壳,岩浆活动使地壳深部的岩石熔融并产生含 H<sub>2</sub>S 的挥发成份。这些挥发成份,随岩浆热液进入含煤地层和煤层,成为煤层气或矿井瓦斯中 H<sub>2</sub>S 浓度异常的一个重要原因。

## 4 结论

通过本文的分析归纳,可对本领域国内外研究现状形成如下主要认识:

①中国煤层气虽然总体上以甲烷为主,但也不乏重烃浓度显著异常的实例。关于煤层气中重烃异常的成因存在种种推论,如生气母质说、煤化作用阶段差异说、烃类物质驱替效应说、煤对气体组分的差异吸附作用说、煤微孔隙分子筛作用说等。然而,笔者认为目前对煤层气中重烃异常成因的欠缺深入理解,有必要结合具体实例开展解剖研究,并从新的视角(如金属元素或矿物的催化作用)予以深入探讨。

②煤层气中 CO<sub>2</sub>、CO 等氧化物气体浓度异常尽管在煤层中并不多见,但其中蕴含着丰富的地质成因信息。煤层气中 CO<sub>2</sub> 浓度异常可能与深部壳源气有关,也可能来源于深部碳酸盐岩岩浆热变气体、含煤地层烧变气体等,但其来源和成因目前尚不十分明了。煤层中天然伴生的 CO 气体有可能是造成煤层气和矿井瓦斯 CO 气体超限的原因之一,前人也提出了煤化作用、缓慢氧化、地应力作用等成因假说,但均值得进一步研究和深入探讨。

③近年来我国一些地区煤层涌出气体中出现 H<sub>2</sub>S 浓度异常,这种现象既可能起源于侵入含煤地层和煤层的岩浆热液,也可能是异常地热场导致的煤和围岩中含硫有机质和硫酸盐岩发生热化学分解和热化学还原作用的结果,又可能与微生物硫酸盐还原作用有关,但目前关注较少,值得广泛深入地开展研究。

## 参考文献:

- [1] 陶明信.煤层气地球化学研究现状与发展趋势[J].自然科学进展,2005,15(6):618-651.
- [2] Scott A R. Composition and origin of coalbed gases from selected basins in the United States, Proceedings of the 1993 [M]. International Coalbed Methane Symposium. Birmingham, Alabama, 1993:207-212.
- [3] 吴俊.中国煤成烃基本理论与实践[M].北京:煤炭工业出版社,1994,62-64.
- [4] 张新民,庄军,张遂安.中国煤层气地质与资源评价[M].北京:科学出版社,2002,8-9.
- [5] 吴国强,林玉成,李一波,恩洪,老厂扩区煤层气资源及赋存特征[J].江苏煤炭,2003,(3):27.
- [6] 贺天才,秦勇.煤层气勘探开发与利用技术[M].江苏:徐州:中国矿业大学出版社,2007,1-26.
- [7] 吴俊,刘明信,马正芳.四川龙潭煤系高含重烃气的地质成因及意义[J].天然气工业,1992,12(3):19-21.
- [8] 叶建平,秦勇,林大扬.中国煤层气资源[M].徐州:中国矿业大学出版社,1999.
- [9] Rice D D. Composition and Origins of Coalbed gas [M] Law B E, Rice D D eds. Hydrocarbons from Coal. Halifax N1S Canada: AAPG Special Publication, 1993: 159-184.
- [10] Alsaab D, Eliea M, Izarta A, Sachsenhofer R F, Privalov V A, Suarez-Ruiz I, Martinez L. Comparison of hydrocarbon gases (C1-C5) production from Carboniferous Donets (Ukraine) and Cretaceous Sabinas (Mexico) coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74: 154-162.
- [11] Bertrand P. Geochemical and petrographic characterization of humic coals considered as possible oil source rocks [J]. Organic Geochemistry, 1984,6:481-488.
- [12] Killips S D, Woolhouse A D, Weston R J, Cook R A. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand [J]. American Association of Petroleum Geology Bulletin, 1994,78:1560-1585.

(下转第 43 页)

(上接第 30 页)

- [13] Killops S, Walker P, Wavrek D. Maturity-related variations in the bitumen compositions of coals from Tara-1 and Toko-1 wells [J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 2001,44: 157-169.
- [14] Suggate R P. Application of Rank (Sr), a maturity index based on chemical analyses of coals. *Marine and Petroleum Geology*, 2002,19: 929-950.
- [15] Wilkins R W T, George S C. Coal as a source rock for oil: a review [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002,50:317-361.
- [16] Powell T G, Boreham C J, Smyth M, Russell N, Cook A C. Petroleum source rock assessment in non-marine sequences:pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales [J]. *Organic Geochemistry*, 1991,17:375-394.
- [17] Killops S D, Funnell R H, Suggate R P, Sykes R, Peters K E, Walters C, Woolhouse A D, Weston R J, Boudou, J P. Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals[J]. *Organic Geochemistry*, 1998,29:1-21.
- [18] Gentzis T, Goodarzi F, Cheung F K, Laggoun-Défarge F. Coalbed methane producibility from the Mannville coals in Alberta, Canada: A comparison of two areas [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008,74:237-249.
- [19] Given P. An essay on the organic geochemistry of coal [J]. *Coal Science*, 1984,3: 65-252.
- [20] Derbyshire F, Marzec A, Schulten H R, Wilson M A, Davis A, Tekely P, Delpuech J J, Jurkiewicz A, Bronnimann C E, Wind R A, Maciel G E, Narayan R, Bartle K, Snape C. Molecular structure of coals: a debate[J]. *Fuel*, 1989,68: 1091-1106.
- [21] Erdmann M, Horsfield B. Enhanced late gas generation potential of petroleum source rocks via recombination reactions: evidence from the Norwegian North Sea [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006,70: 3943-3956.
- [22] Ulrich Ritter, Arnt Grøver. Adsorption of petroleum compounds in vitrinite: implications for petroleum expulsion from coal[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005,62: 183-191.
- [23] 陶明信,徐永昌,马玉贞.煤矿二氧化碳突出与研究[J].*地球科学进展*,1992,7(5):40-44.
- [24] Jozef Cis. 1971. WYRZUTY GAZOW I SKAL W DOLNOSLASKIM ZAGLEBIU WEGLA KAMIENNEGO, Wydawnictwo "SIqsk".
- [25] 陶明信,等.窑街煤田 CO<sub>2</sub> 突出的构造地//第三届全国构造地球化学学术讨论会论文集,昆明:云南科技出版社,1994.
- [26] 戴金星,戚厚发,郝石生.天然气地质学概论[M].北京:石油工业出版社,1989,13-18.
- [27] 罗玉淳.二氧化碳事故及其原因的探索[J].*煤矿安全技术*,1983,(3).
- [28] 陶明信,徐永昌,陈发源,等.窑街煤田 CO<sub>2</sub> 气中氮同位素特征及其意义[J].*科学通报*,1991,(12):921-923.
- [29] 史仲武.窑街煤田海石湾勘探区煤层内瓦斯研究[J].*中国煤田地质*,1989,1(3):18-24.
- [30] 李兆兴,陶明信,徐永昌,等.窑街煤田碳酸盐与突出气体的同位素组成特征[J].*沉积学报*,1992,10(1):93-100.
- [31] 杨起,韩德馨.中国煤田地质学(上册)[M].北京:煤炭工业出版社,1999:229.
- [32] 魏国栋.煤层里伴生一氧化碳[J].*内蒙古煤炭经济*,2000,(4):75-76.
- [33] 杨广兴,艾兴.大雁二矿 250 综采工作面 CO 来源的分析及治理[J].*煤炭安全*,2003,34(10):41-43.
- [34] 庞国强.大水头煤矿原生 CO 赋存规律的研究[D].西安:西安科技大学能源学院,2005.
- [35] 王月红,郭立稳,刘永新,等.煤层中 CO 吸附模型[J].*河北理工学院学报*,2006,28(3).
- [36] 王月红.煤层中一氧化碳吸附规律及影响因素研究[D].唐山:河北理工大学资源与环境学院,2006.
- [37] 迟春城,李寿君,井庆贺.关于个别煤层中天然赋存 CO 气体及其涌出规律的探讨[J].*安全技术*,2004,35(1):16-17.
- [38] 朱令起,王月红,郭立稳.东坎坨煤矿煤层赋存 CO 影响因素分析[J].*煤矿安全*,2005,36(8):53-55.
- [39] 徐精彩,张辛亥,文虎,等.煤氧复合过程及放热强度测算方法[J].*中国矿业大学学报*,2000,29(3):253-257.
- [40] 毛允德,高玉成.水采矿井 H<sub>2</sub>S、CO、CH<sub>4</sub> 气体异常区域成因及防治技术[J].*水力采煤与管道运输*,2000,(2):38-40.
- [41] 李增华.煤炭自燃的自由基反应机理 [J]. *中国矿业大学学报*, 1996,(3):111-114.
- [42] 傅雪海,王文峰,岳建华,等.枣庄八一矿瓦斯中 H<sub>2</sub>S 气体异常成因分析[J].*煤炭学报*,2006,31(2):206-210.
- [43] 张崇智,王林中.西曲矿 9# 煤 H<sub>2</sub>S 气体治理[J].*山西焦煤科技*, 2007,(5):6-9.
- [44] 戴金星.中国含硫化氢的天然气分布特征、分类及其成因探讨[J].*沉积学报*,1985,3(4):109-120.
- [45] 戴金星.我国高含硫化氢气的成因[J].*石油学报*,1984,5(1):28.