

非常规天然气

基于 ^{13}C NMR 谱的煤层气应力成藏作用机理及控气意义

王志荣¹, 陈玲霞¹, 韩中阳¹, 陈平²

(1. 郑州大学水利与环境学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑煤集团煤质监测中心, 河南 郑州 452371)

摘要:构造应力是促进煤化作用, 从而也是影响煤层气生成的主要因素。为了探索浅层脆性条件下, 不同类型构造应力对煤层气形成的影响机理和控藏意义, 利用豫西煤田重力滑动构造典型的应力分区特性, 在挤压、拉伸和剪切3个构造变形单元内, 分别采集主采二₁煤样并测定核磁共振吸收强度。测试结果表明, 挤压、拉伸和剪切3个构造单元内煤样的芳碳率依次减小, 数值分别是0.773、0.730、0.702, 而脂碳率依次增加, 数值分别是0.138、0.167、0.182, 各官能团的相对含量亦随应力分区不同呈现相应的变化。此外, 羧基碳含量依次是0.061、0.042、0.082, 羰基碳含量依次是0.053、0.030、0.016。上述NMR结构参数佐证, 低温条件下构造应力仍然是重要的煤化作用因素, 但不同性质的构造应力, 其控制作用程度则有所不同。各向异性挤压应力的作用机制相对强烈, 对煤层气成藏进程具有较大的促进作用; 拉伸应力的煤化作用仅次于挤压应力; 由浅层滑动作用引起的剪切应力对煤层气产生的促进作用相对最小。研究成果对煤矿安全生产和煤层气的综合开采利用具有一定理论意义。

关键词:构造应力; 控藏意义; 核磁共振; 煤层气成藏进程

中图分类号: TE122.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-1926(2015)05-0958-08

引用格式: Wang Zhirong, Chen Lingxia, Han Zhongyang, *et al.* Accumulation mechanism of coal-bed methane based on ^{13}C NMR spectrum and its gas-controlling significance[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26(5): 958-965. [王志荣, 陈玲霞, 韩中阳, 等. 基于 ^{13}C NMR 谱的煤层气应力成藏作用机理及控气意义[J]. 天然气地球科学, 2015, 26(5): 958-965.]

0 引言

煤层气具有资源性和灾害性的双重特点, 在煤炭开采过程中经常会遇到煤层气集中地带, 含量和浓度过高区域存在气体突出和爆炸的风险, 对煤矿安全生产造成巨大威胁。煤层气的形成过程也是煤质演化的过程, 探明其成因有助于对特定区域煤层气储藏情况的判断。目前已经明确煤层气是有机质在高温高压条件下经过一系列的物理、化学以及生物因素作用, 随着时间推移逐步形成的。温度、时间和应力是演化过程中的关键因素, 其中温度提供了有机质转化的主要能量源, 其主导作用得到学术界

的普遍认同^[1]。而关于压力因素, 尤其是浅层脆性条件(即地表常温条件)下构造应力在煤化作用和成烃过程中的意义, 尚存在较大的争议^[2-4]。

研究表明^[5], 不同类型的构造煤由于物理、化学结构的差异, 导致煤层气含量和透气性存在重大差异。在强烈的构造作用下, 煤体芳碳率不断增加, 脂碳率相应减小, 各结构成分变化具有阶跃性和波折性特点^[6]。近年来, NMR方法在煤的微观结构研究方面逐步得到了广泛的应用^[7-11], 在定量测定煤中各官能团的相对含量方面, 优于传统的镜质组和热解成烃测试。而且, 目前已经明确了各含碳官能团的化学位移, 并得到了相关的结构参数^[12-15]。

收稿日期: 2014-06-17; 修回日期: 2014-09-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41272339)资助.

作者简介: 王志荣(1963-), 男, 浙江嘉善人, 教授, 博士, 主要从事地质工程与地质灾害防治研究. E-mail: wangzhirong513@sina.com.

豫西滑动构造区是我国典型的浅层“表皮构造”发育区,研究区内主采二₁煤层在煤化过程中基本排除受到深层异常热的影响,但由于重力滑覆作用,已普遍构造煤化^[16]。其中芦店重力滑动构造,作为引张作用下形成的包括后缘拉张带、前缘挤压带和中部顺层剪切带等变形单元的伸展构造组合体,其完整的构造形态、典型的应力分区以及罕见的瓦斯异常现象,为研究不同类型应力对煤层气形成的控制作用提供了十分便利的条件。鉴于构造区显著的应力分区特色,通过测定煤样的核磁共振图谱,从分子角度深入分析构造应力对煤层气形成的影响,从而筛分出地层压力(自重应力)和构造应力,以及从构造应力中进一步筛分出压应力、张应力和剪切应力,为进一步完善煤层气“应力降解模式”提供必要的宏观和微观信息支持。

1 地质背景

1.1 构造变形特征

煤田重力滑动构造的一般成因模式为:界面发育,具有软弱夹层的岩体,在地下水浮力效应的托浮下,在合适的斜坡上,再有其他因素触发诱导,经重力的下滑力长期作用,岩体逐渐滑移、蠕动、流变,形成各式各样的重力构造^[17-18]。重力作为一种无处不在的体力,在地球浅层低温条件下,仍然可以参与地壳表层的构造过程,在塑造各类构造中起着重要作用^[19]。

Tapponnier 等^[20]、Vann 等^[21] 在深入研究欧美众多山前滑脱构造的基础上,提出了著名的重力滑动构造动力分区模式,明确指出滑动构造的应力应变分布和构造样式具有自身规律,一般前缘为挤压段,可出现以地层重复和缩短为特征的逆冲推覆作

用;中部为顺层剪切滑移段,滑动带遭受强烈剪切作用,但滑体、滑床的构造变形和地层异常相对较弱;后缘为拉张段,可发育一系列反向阶梯状断层,在张应力作用下以地层缺失为特征。因此,就豫西煤田而言,一个完整的重力滑动构造系统,其上覆系统正是拉张、挤压和剪切等力学单元的有机组合(图 1)。

豫西芦店滑动构造位于嵩山—五指岭和箕山—风后岭之间的登封、密县境内,东起密县大槐镇,西止于登封县南嵩山断层带的玉皇庙断层。西宽东窄,总体展布近 EW 向,呈向北凸出的弧形,滑动系统面积为 260km²。滑动构造的剖面形状为舟状,中部平缓,两端翘起,并交于边界正断层之上。滑动系统由二叠系至古近系组成,芦店—告成区总体构造形态为不对称的朝阳沟背斜。下伏原地系统为一个不完整的向斜,南翼保留有逆冲断层,而北翼正断层发育,总体上具有北深南浅的箕状断陷性质。

1.2 煤岩变形特征

根据矿区勘探资料,滑动构造的主滑脱面沿二₁煤及附近层位发育,钻孔揭露为一平均厚 40m 的碎裂岩带,岩心破碎,结构松软,形成豫西地区特有的构造岩顶板。构造区火成岩体极不发育,主采二₁煤层基本没有受到热异常的影响,但因受后期滑动构造和断块掀斜的强烈改造,全区基本构造煤化。煤样均为糜棱煤,变形复杂,质松性脆,一般呈“片状—鳞片—碎粒—碎粉”结构,碎裂后断面极其光滑,摩擦镜面、擦痕及擦槽极其发育;镜下观察时揉搓现象严重,且小挠曲和劈理构造非常发育,是我国典型的“三软”煤层。根据曹代勇等^[1]、陈金刚等^[4] 提出的构造煤变形序列划分方案,研究区主采二₁煤层属于典型的浅层脆性变形类型;而镜质组最大反射率均小于 3%这一事实,也表明煤化程度处于中高阶段。

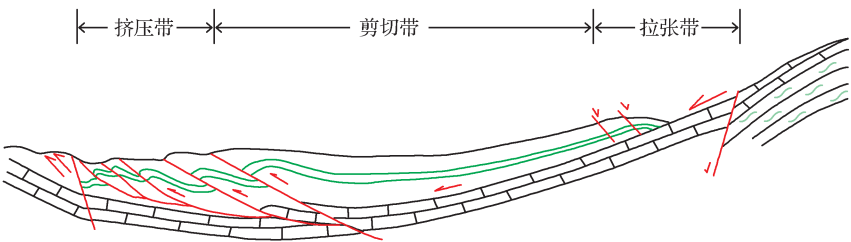


图 1 重力滑动构造形成示意
Fig.1 Sketch map of gravity sliding structure formation

矿区煤岩实测数据显示,构造煤强度低,透气性差,瓦斯压力大;因而煤层本身含气量大,含气质量好(表 1)。按构造单元进一步探讨气源岩二₁煤的

煤阶背景参数,不难发现滑动构造挤压带的煤样镜质组最大反射率($R_{O,max}$)具有最小的标准差,一般介于 1.94%~2.95%之间,平均为 2.38%,为研究区

最高值;顺层剪切带煤样的镜质体最大反射率($R_{O,max}$)最小,介于1.75%~2.24%之间,平均为2.05%;拉张区煤样的最大反射率数据离散性较大,镜质体 $R_{O,max}$ 值介于1.78%~2.91%之间,平均为2.31%,构成豫西煤田烃源岩煤阶的区域背景值,煤化因素相对复杂^[16]。

表 1 构造煤与原生结构煤的煤岩地质参数
Table 1 The parameters of coal geology of deformed coal and undeformed coal

构造位置	煤层	结构类型	煤样数	坚固系数(f)	透气性系数(λ)/(m ³ /MPa·d)	瓦斯放散初速度(ΔP)	瓦斯含量/(m ³ /t)	瓦斯压力/MPa
芦店滑	二 ₁	原生煤	5	>0.2	0.064 2	<15	<8	<0.5
动构造	二 ₁	构造煤	12	<0.12	0.005 3	>20	>10	>0.68

2 煤样测试

2.1 样品采集

本文主要进行核磁共振谱图测试,实验样品来自豫西登封、新密煤田若干生产矿井,其中芦店滑动构造区内有大平、告成与超化3个大井(图2)。大平煤矿处芦店滑动构造中段南翼内弧一侧,矿区逆冲断层极其发育,其中走向断层如吴庄逆断层、桥板河逆断层、周山逆断层和马沟逆断层,其落差均在

50m以上,总体上呈现前缘挤压带的变形性质[图3(a)]。告成煤矿位于芦店滑动构造西段南翼,浅部变形复杂,南部边界虽然为正断层告F₁所限,但仍然保留有逆冲挤压痕迹,如告F₂逆冲断层;而矿区大部则发育顺煤层产状的缓倾角剪切滑动面[3(b)]。超化煤矿位于芦店滑动构造东段,虽然滑动面沿山西组顶部穿过,但反向阶梯状断层控制了矿区总体构造形态[图3(c)],显示了滑动构造后缘拉张带的张性变形特征。

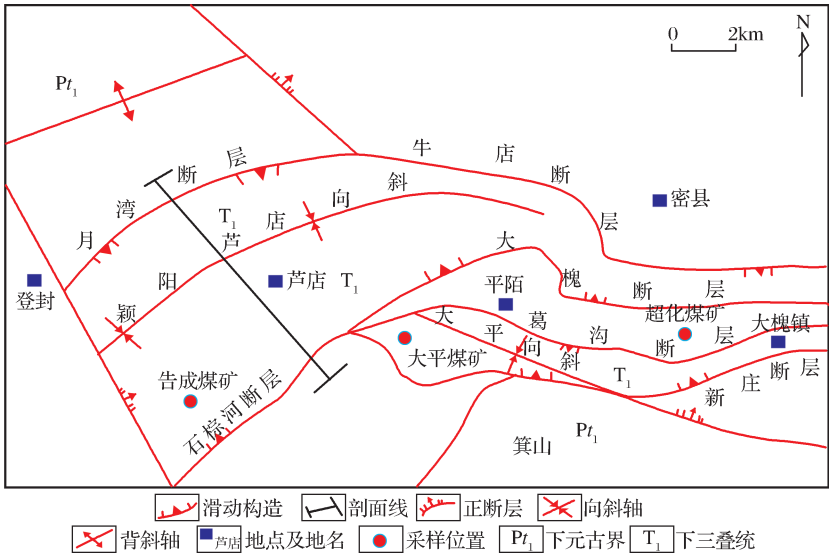


图 2 芦店滑动构造平面分布
Fig. 2 Plan distribution of Ludian gliding structure

鉴于芦店滑动构造典型的变形与变质特征,本文测试煤样均严格按构造变形单元分类采集,第一类是张性构造区CH01煤样、CH02煤样,采自滑动构造后缘拉张带超化煤矿23071工作面,这类区域主要发育引张机制下形成的具有地层缺失效应的高角度正断层和铲式断层;第二类是剪切变形区GC01煤样、GC02煤样,采自滑动构造中段告成煤矿25采区皮带下山,该区以发育缓倾角顺层断层为主要特征;第三类是前缘挤压带DP01煤样、DP02

煤样,采自大平煤矿14与11采区的界线煤柱,采样点以发育逆冲断层和褶皱构造为主要特征。采集方式为井下人工作业,根据不同实验条件分别采集粉末状和块状原始煤样,预处理之后进行相应测试,样品的编号详见测试结果表2。

2.2 实验方法

¹³C核磁共振(NMR)分析技术广泛应用于有机化学分析中,是分析有机分子结构的有效方法。随着大功率去偶、交叉极化、魔角旋转、边带抑制等¹³C

NMR 技术的引入,¹³C NMR 谱在煤结构分析中的应用日益增多,其优点主要是分析中不破坏样品,实验后样品可做他用,化学位移较宽,分辨率比氢谱高,能够得到多种官能团的定量信息。为了防止各种地质因素对测试结果的干扰,所以在进行实验之前需对样品进行处理。本文实验采用的 NMR 测试仪器为北

京大学分析测试中心的 Bruker400MHz 固体核磁共振仪,实验过程中采用 CP、MAS,TOSS 技术抑制边带,以得到真实图谱。实验中采用的¹³C 射频场强为 62.5kHz,魔角转速为 6Hz,边带抑制采用 TOSS 90° 脉冲,脉宽为 4μs,循环延迟时间为 2s,功率为 101W。接触时间为 2ms,谱宽为 30.242kHz。

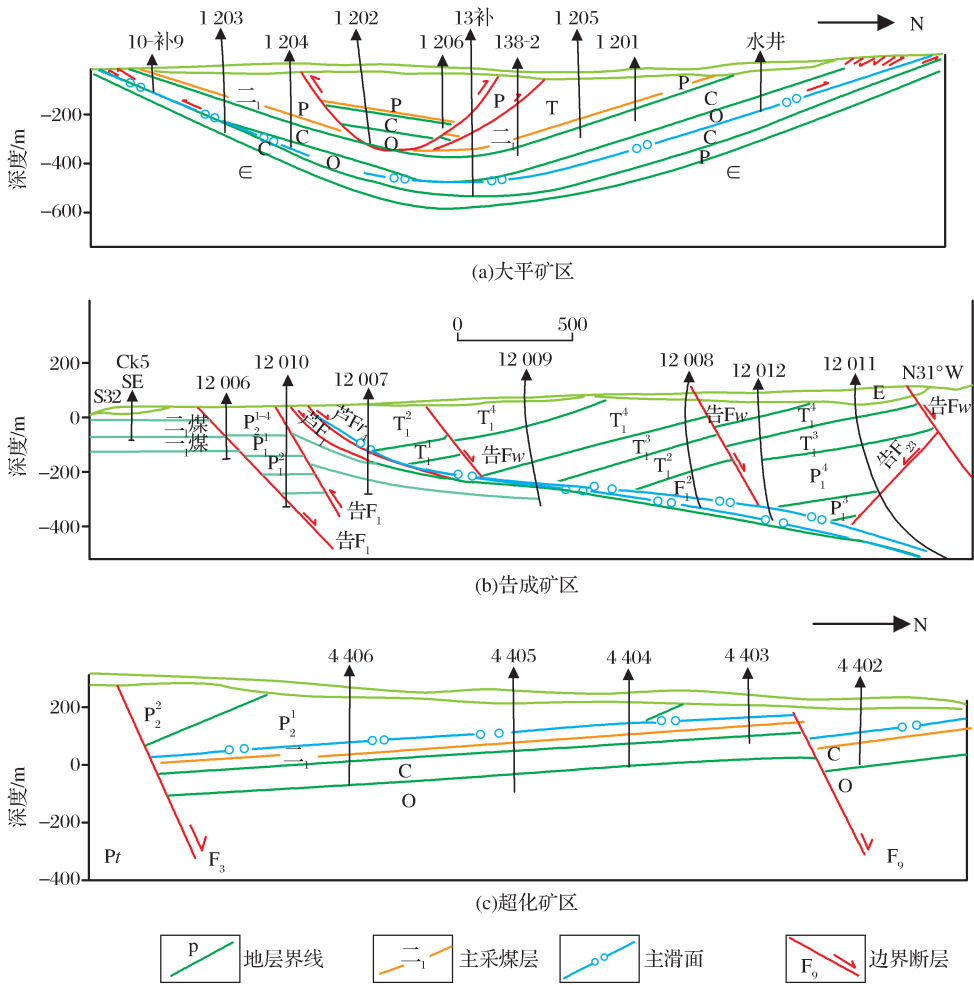


图 3 采样矿区构造剖面

Fig. 3 Structure map of sampling area

3 ¹³C NMR 测试结果及分析

3.1 波谱图形特征

煤是成分十分复杂的含碳混合物,其结构的复杂性以及核磁技术固有的一些特性导致核磁图谱的分辨率受到影响^[22-24]。在整个波谱图范围内仅出现 2 个明显的波峰,多处出现重叠,特定的化学位移处波峰不明显,对积分处理造成不便。因此,为了准确地得到不同官能团的波谱吸收特征,需要对波谱进行拟合处理。

本文实验采用美国南加州大学开发的 Nuts 软

件对波谱进行拟合分析,主要通过设置不同官能团的化学位移,峰宽以及峰型洛伦兹比将每个样品波谱图的特征峰显示出来,同时可以得到每个小峰的积分面积,峰值强度等信息。不同类型的构造煤的¹³C NMR 图谱分峰模拟图见图 4。

3.2 结构参数特征

核磁实验波谱图经过分峰模拟处理之后便可对特征峰进行积分,然后根据特征峰吸收强度的积分与整个谱段积分的比值可以确定一系列的官能团结构参数,由此表征构造煤的结构特征。根据 Solum 等^[25]、Denis 等^[26]提出的煤的结构参数进行计算,

主要包括 f_a (芳碳率)、质子化芳碳 (f_a^H)、桥接芳碳 (f_a^B)、侧支芳碳 (f_a^S)、氧接芳碳 (f_a^O)、脂肪碳 (f_{al})、脂甲基和芳甲基碳 (f_{al}^1)、亚甲基和次甲基碳 (f_{al}^2)、季碳 (f_{al}^3)、氧接脂碳 (f_{al}^O)、羧基碳 (f_a^{COOH})、羰基碳 ($f_a^{C=O}$)。通过 ^{13}C NMR 波谱分峰模拟图中每种含碳官能团的吸收强度峰积分值与整个谱图范围积分值的比较可以得到以上各参数,具体数值见表 2。

3.3 应力变质特征

首先从煤样波谱图可以看到,芳族碳在煤的化学结构中占主要部分,其共振吸收强度最大,各芳族

碳官能团的吸收峰重叠组合成整个图谱的最高峰,该峰化学位移范围为 $(100\sim164)\times10^{-6}$,主峰大致位于 $(123\sim125)\times10^{-6}$ 处,经过分峰模拟之后可以将重叠峰分解成 4 个子峰。位于 $(115\sim118)\times10^{-6}$ 处的主峰属于带质子芳碳的吸收强度峰, $(133\sim134)\times10^{-6}$ 处的主峰属于桥接芳碳的吸收强度峰, 145×10^{-6} 处是侧支芳碳的吸收强度峰,氧接芳碳在 $(148\sim164)\times10^{-6}$ 范围内出现多个较小的肩峰,不同的构造应力作用下这些肩峰的强度有所变化,当构造应力作用较强时,芳香碳吸收峰峰形变窄,峰宽

表 2 构造煤中不同官能团相对含量
Table 2 Relative contents of functional groups in tectonic coal

样品号	构造位置	f_a	f_a^H	f_a^B	f_a^S	f_a^O	f_{al}	f_{al}^1	f_{al}^2	f_{al}^3	f_{al}^O	f_a^{COOH}	$f_a^{C=O}$
GC01	剪切带	0.710	0.498	0.206	0.003	0.003	0.168	0.065	0.040	0.018	0.045	0.068	0.019
GC02	剪切带	0.694	0.455	0.234	0.002	0.003	0.195	0.062	0.064	0.011	0.058	0.096	0.014
DP01	挤压带	0.775	0.533	0.225	0.002	0.015	0.134	0.056	0.013	0.032	0.033	0.048	0.061
DP02	挤压带	0.770	0.476	0.269	0.001	0.024	0.142	0.052	0.039	0.011	0.040	0.074	0.044
CH01	拉张带	0.746	0.528	0.212	0.001	0.005	0.165	0.079	0.028	0.039	0.019	0.037	0.034
CH02	拉张带	0.713	0.498	0.206	0.002	0.007	0.169	0.077	0.028	0.026	0.038	0.047	0.025

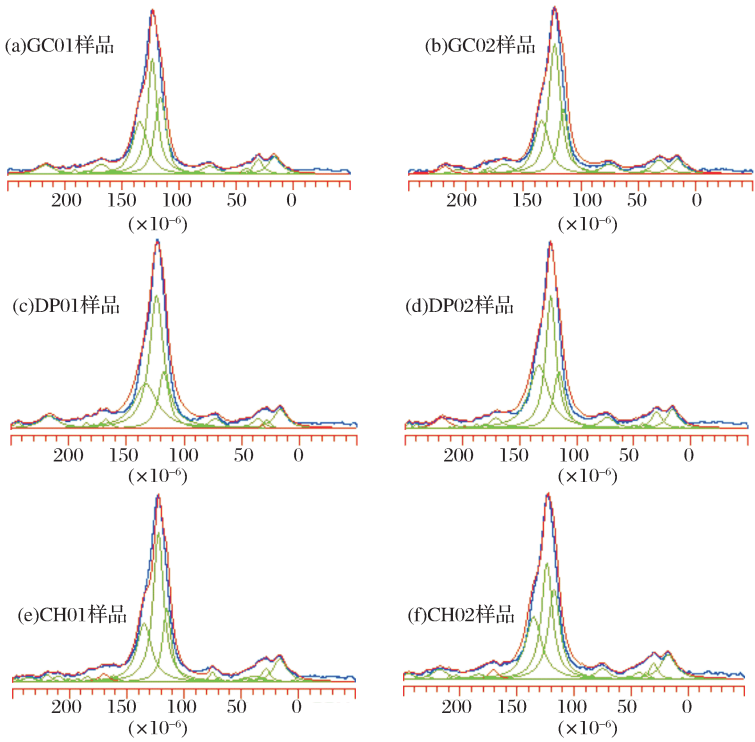


图 4 构造煤固体 ^{13}C NMR 波谱分峰模拟
Fig. 4 Peak simulation of solid-state ^{13}C NMR spectrum

减小,主峰的位置偏向化学位移较小方向^[27-28]。
脂组碳的吸收强度特征主要包括一些终端甲基、芳甲基、脂甲基和氧接脂碳的吸收峰,其化学位移基本在 $(0\sim75)\times10^{-6}$ 范围之内。 $(0\sim22)\times10^{-6}$

范围主要在 $(3\sim5)\times10^{-6}$ 和 16×10^{-6} 左右出现 2 个吸收峰,属于脂甲基和芳甲基的吸收峰,从分峰模拟图可以看到,挤压区煤样在 $(3\sim5)\times10^{-6}$ 处的吸收峰强度非常小,说明挤压应力作用下脂甲基脱落

作用较为明显,对煤化进程和煤层气形成具有较强促进作用。 $(22\sim 36)\times 10^{-6}$ 范围内亚甲基和次甲基主峰位于 31×10^{-6} 左右, $(36\sim 50)\times 10^{-6}$ 范围内季碳主峰位于 47×10^{-6} 附近, 甲氧基主峰位于 53×10^{-6} 左右, 氧接脂碳主峰出现在 73×10^{-6} 左右。脂族碳范围内主要有 3 个明显的峰, 分别位于 1×10^{-6} 、 31×10^{-6} 和 73×10^{-6} 处, 说明脂甲基、亚甲基和次甲基以及氧接芳碳是脂族碳的主要构成部分, 其他官能团吸收强度没有形成独立的峰形, 重叠于主要官能团的峰内。

另外, 从构造煤结构参数的对比可以知道挤压区煤样的芳碳率 f_a 最大, 平均为 0.773, 拉伸区煤样芳碳率平均为 0.729, 剪切区煤样的芳碳率最小, 平均为 0.702, 同时挤压区的桥接芳碳 f_a^B 、羰基含量 $f_a^{C=O}$ 均为最大, 而脂碳率 f_{al} 、氧接芳碳率 f_a^O 、脂甲基和芳甲基 f_{al}^1 、亚甲基和次甲基含量 f_{al}^2 则最低。芳碳率 f_a 是表征煤的芳香结构变化的主要指标, f_a^B 的增加反映了芳香化程度的增高和芳香环大分子的增大, 煤化过程也是脱氢、脱氧和脱氮的过程, 挤压区煤样氧接芳碳含量最低, 也说明挤压应力的作用较强, 本文实验结果表明挤压作用对芳碳率的提高贡献最大; 拉伸区煤样的氧接芳碳率 f_a^O 、脂甲基和芳甲基 f_{al}^1 、季碳 f_a^3 的含量最大, 而桥接芳碳 f_a^B 、羰基 f_a^{COOH} 含量则最小, 拉伸应力对煤化促进作用弱于挤压应力; 剪切区煤样的侧支芳碳 f_a^S 、羧基碳 f_a^{COOH} 、亚甲基和次甲基含量 f_{al}^2 以及脂碳率 f_{al} 在 3 种煤样中最大, 而羰基含量 $f_a^{C=O}$ 、季碳含量 f_a^3 、质子化芳碳率 f_a^H 则相对最小, 表明剪切应力对芳碳含量提高促进作用最小, 主要是促进一些侧链的脱落。

由此可见, ^{13}C NMR 测试结果总体反映了挤压应力对煤化作用的影响最大, 即在 3 种构造应力中挤压应力对煤层气的形成作用最大。构造煤结构参数表明挤压应力对煤化进程的作用主要体现在促进带质子芳碳和桥接芳碳含量的升高, 以及促进脂族碳的脱落, 包括脂甲基、芳甲基以及氧接脂碳。但其对羰基的脱落促进作用不明显, 在三者中处于最低水平。拉伸应力在促进带质子芳碳含量 f_a^H 升高方面也具有较大作用, 仅次于挤压应力, 特别是对羧基含量降低的促进作用最大, 同时对亚甲基和次甲基的脱落也具有较弱的促进作用; 剪切应力对氧接芳碳率降低具有最明显作用, 同时对季碳和羰基的脱落转化作用最强, 该区域煤样羰基含量最低, 但对羧基的作用不明显。

4 应力控气意义

4.1 微观成藏机理

利用豫西滑动构造区复杂地质环境为天然实验室, 通过二₁ 构造煤的 ^{13}C NMR 波谱特征分析, 不难看出浅层脆性变形条件下, 构造应力仍然可以促进煤化进程。那么, 不同性质的构造应力为什么会产生如此不同的煤变质效应? 笔者认为, 强烈的挤压应力作用可以增加煤体的黏塑性, 从而促进芳香碳网在平行于应力方向择优生长, 在垂直应力方向则优先拼叠。在低温脆性弱变形阶段, 当煤体应变发展到芳香结构层次时, 分子结构中含有较多的含氧官能团、侧链和氢键, 结构相对松散, 芳香层的叠合厚度和直径都较小, 排列有序性也较差。一旦受到挤压应力的持续作用, 煤的基本结构单元芳香片会不断被压密并定向排列, 多种官能团和侧链也将相继发生脱落。而拉张应力与剪切应力的煤化作用相对较弱, 表明它们独特的伸展作用方式, 难以促进煤大分子芳环的缩合与拼叠, 在脆性弱变形阶段对煤化作用的影响极其有限, 尤其是由滑覆作用引起的剪切应力作用时间最短, 对煤化作用影响最小。上述应力变质作用机理完全符合重力滑动构造的动力学与运动学模式。

4.2 宏观控藏机理

正是由于构造应力具有上述“再煤化效应”, 而导致煤的挥发份、瓦斯(煤层气)含量以及甲烷浓度在宏观上呈现某种异常分布。事实上, 以掀斜断块为主要标志的早期伸展构造和后期局部叠加的重力滑动构造, 是河南省煤田尤其是豫西煤田内最富特色的构造现象, 从而在区域上造成构造作用程度的明显不均衡。综观郑州矿区已经开采的统配矿井——告成、裴沟、超化、大平、芦沟、米村、王庄、王沟、张沟、梁沟、东风矿等, 除前 4 对(滑覆作用区)为高瓦斯或突出矿井外, 其余 7 对(区域伸展构造区)均为低瓦斯开采特征。

其次, 不同构造应力具有不同的煤变质效应, 因而空间上导致局部瓦斯含量的不均匀性。总体来说, 豫西滑动构造南翼浅部挤压作用明显, 其应力场复杂且具有各向异性特点, 对煤层气的形成具有最强的促进作用, 一般赋存突出或高瓦斯矿井, 如发育大量逆冲断层的大平煤矿是我国 5 个“防突示范矿井”之一^[29]; 而滑覆作用下产生的拉伸应力虽然具有相同煤化作用, 但影响效果相对较弱, 如超化煤矿很少出现瓦斯动力现象。

5 结 论

(1) 豫西芦店滑动构造作为引张作用下形成的包括拉张带、挤压带和剪切带等单元的浅层脆性变形组合体,其完整的构造形态、典型的应力分区以及罕见的瓦斯异常现象,使之成为研究动力变质作用、煤层气成藏机理以及构造应力影响成烃作用的方式和途径等油气地质学和煤层气地质学领域的一系列基础问题的理想场所。

(2) 研究区构造煤的 ^{13}C NMR 波谱特征表明,近地表低温条件下,构造应力仍然是重要的煤化作用因素。在煤的动力变质过程中,构造应力起到了催化剂的作用,提高了有机物分子演化速率,主要体现在宏观上促进镜质组反射率的升高以及挥发份含量的降低,微观上促进煤大分子侧链官能团脱落,同时促进小分子聚合成大的芳香环结构,提高煤的芳香度。

(3) 不同类型构造应力的成藏作用机制不同。挤压应力不仅能够促进质子芳碳和桥接芳碳含量的升高,同时能够促进脂甲基、芳甲基和氧接脂碳的脱落转化,以及煤大分子的定向生长和有序化。因此,其控藏进程最为明显;拉伸应力对质子芳碳的提升具有一定促进作用,同时对羧基的转化具有较强作用;剪切应力虽然能够强烈促进氧接脂碳、季碳和羧基的转化,但对芳碳率的升高贡献最小。因此,其成藏作用最弱。

参考文献 (References):

- [1] Cao Daiyong, Li Xiaoming, Zhang Shouren. The influence of tectonic stress on coalification: Mechanism of stress degradation and condensation[J]. Science in China; Serial D, 2006, 36(1): 59-68. [曹代勇, 李小明, 张守仁. 构造应力对煤化作用的影响——应力降解与应力缩聚机制[J]. 中国科学: D 辑, 地球科学, 2006, 36(1): 59-68.]
- [2] Zhu Xingshan, Xu Fengyin. The controlling effect of tectonic stress field and its evolution on coal and gas outburst[J]. Journal of China Coal Society, 1994, 19(3): 304-314. [朱兴珊, 徐凤银. 论构造应力场及其演化对煤与瓦斯突出的主控作用[J]. 煤炭学报, 1994, 19(3): 304-314.]
- [3] Hower J C. Observations on the role of the Bernice coal field anthracites in the development of coalification theories in the Appalachians[J]. International Journal of Coal Geology, 1997, 33(2): 95-102.
- [4] Chen Jingang, Zhang Jingfei. Systematic control of structures on permeability of high coal rank reservoirs[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 134-136. [陈金刚, 张景飞. 构造对高煤级煤储层渗透率的系统控制效应——以沁水盆地为例[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 134-136.]
- [5] Zhang Le, Jiang Zaixing, Guo Zhenting. Relationship between structural stress and hydrocarbon bearing pool formation[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 32-35. [张乐, 姜在兴, 郭振廷. 构造应力与油气成藏关系[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 32-35.]
- [6] Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. ^{13}C NMR spectrum of deformed coal and stress effect of its composition[J]. Science in China; Serial D, 2005, 35(9): 847-861. [据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤 ^{13}C NMR 谱及其结构成份的应力效应[J]. 中国科学: D 辑, 2005, 35(9): 847-861.]
- [7] Ye Chaozhui, Li Xinan. Solid high resolution ^{13}C NMR spectrum of coal[J]. China Science Bulletin, 1985, 30(20): 1545-1547. [叶朝辉, 李新安. 煤的固体高分辨率 ^{13}C NMR 谱[J]. 科学通报, 30(20): 1545-1547.]
- [8] Qin Kuangzong, Zhao Piyu. Study on the structural features of Huangxian lignite by solid state ^{13}C NMR[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1990, 18(1): 1-7. [秦匡宗, 赵丕裕. 用固体 ^{13}C 核磁共振技术研究黄县褐煤的化学结构[J]. 燃料化学学报, 1990, 18(1): 1-7.]
- [9] Bartuska V J, Maciel G B. Prospects for carbon-13 nuclear magnetic resonance analysis of solid fossil fuel material[J]. Fuel, 1977, 56(4): 354-357.
- [10] Huai H, Groombridge C J, Scott A C, et al. ^{13}C solid state NMR spectra of Shanxi coals[J]. Fuel, 1996, 75(1): 71-77.
- [11] Qin Kuangzong, Guo Shaohui. The application of NMR in solid fossil energy[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 1995, 12(5): 451-457. [秦匡宗, 郭绍辉. NMR 在固体化石能源中的应用[J]. 波谱学杂志, 1995, 12(5): 451-457.]
- [12] Ma Zhiru, Zhang Pengzhou, Zhao Xiurong. High resolution solid state ^{13}C NMR study of Fengfeng fat coal[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(3): 251-255. [马志茹, 张蓬洲, 赵秀荣, 等. 峰峰肥煤的固体高分辨率核磁共振研究[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(3): 251-255.]
- [13] Xu Xiufeng, Zhang Pengzhou. The study of carbon structure by solid ^{13}C NMR and XPS[J]. Coal Conversion, 1995, 18(4): 58-61. [徐秀峰, 张蓬洲. 高分辨率固体 ^{13}C NMR 和 XPS 技术表征碳的骨架结构[J]. 煤炭转化, 1995, 18(4): 58-61.]
- [14] Barwise A J G, Mann A L, Eglington G, et al. Kerogen characterization by ^{13}C NMR spectroscopy and pyrolysis-mass spectrometry[J]. Organic Geochemistry, 1984, (6): 343-349.
- [15] Zhu Suyu, Li Fan, Li Xianglan, et al. Construction of structure model for coal extracts based on NMR and FTIR spectra[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(4): 433-437. [朱素渝, 李凡, 李香兰, 等. 用核磁共振和红外光谱构造煤抽提物的结构模型[J]. 燃料化学学报, 1994, 22(4): 433-437.]
- [16] Chen Lingxia, Wan Zhirong, Li Xiaoming. The influence of tectonic stress on coalification and its gas disaster[J]. Coal Geology and Exploration, 2009, 37(5): 11-14. [陈玲霞, 王志荣, 李小明. 构造应力对煤化作用的影响及其瓦斯灾害性[J]. 煤田地质与勘探, 2009, 37(5): 11-14.]
- [17] Cao Daiyong. Research of the Detachment Structures in the Southern Part of North China Coal-accumulation Belt[D].

- Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 1990: 1-67. [曹代勇. 华北聚煤区南部滑脱构造研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 1990: 1-67.]
- [18] Wang Guiliang, Cao Daiyong, Jiang Bo. The Thrust Nappe Extensional Gliding Nappe and Gravity Sliding Structure of Southern Part of North China[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1992: 1-168. [王桂梁, 曹代勇, 姜波. 华北南部逆冲推覆伸展滑覆和重力滑动构造[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1992: 1-168.]
- [19] Ma Xingyuan, Suo Shutian, You Zhendong, *et al.* Tectonic Deformation of Mount Songshan: Gravity Structure, Structural Analysis[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981: 1-256. [马杏垣, 索书田, 游振东, 等. 嵩山构造变形——重力构造、构造解析[M]. 北京: 地质出版社, 1981: 1-256.]
- [20] Tapponnier P, Molnar P. Slip line field theory and large scale continental tectonics[J]. *Nature*, 1976, 264(5584): 319-324.
- [21] Vann I R, Graham R H, Hayward A B. The structure of mountain fronts[J]. *Journal of Structural Geology*, 1986, 8(4): 215-227.
- [22] Wilson M A, Pugmire R J, Karas J, *et al.* Carbon distribution in coals and coal macerals by cross polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry[J]. *Analysis Chemistry*, 1984, 56(6): 933-943.
- [23] Supaluknari S, Bugar I, Larkins F P. High-resolution solid-state ^{13}C NMR studies of Australian coals[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(5): 509-519.
- [24] Franco D V, Gelan J M, Martens H J, *et al.* Characterization by ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy of the structural changes in coals after chemical treatments[J]. *Fuel*, 1991, 70(7): 811-816.
- [25] Solum M S, Pugmire R J, Grant D M. ^{13}C solid-state NMR of Argonne premium coals[J]. *Energy and Fuels*, 1989, 32(2): 187-193.
- [26] Denis L W. ^{13}C Nuclear magnetic resonance studies of kerosene from Cretaceous black shales thermally altered by basaltic intrusions and laboratory simulations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46(6): 901-907.
- [27] Yang Qi. Coal Metamorphism in China[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1996: 162-185. [杨起. 中国煤变质作用[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996: 162-185.]
- [28] Yu Shilin, Li Yinwei. Spectral Analysis[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1994: 125-130. [于世林, 李寅蔚. 波谱分析法[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1994: 125-130.]
- [29] Wang Z R, Chen L X, Cheng C R, *et al.* Forecast of gas geological hazards for “three-soft” coal seams in gliding structural area[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2007, 17(4): 484-488.

Accumulation Mechanism of Coalbed Methane Based on ^{13}C NMR Spectrum and Its Gas-controlling Significance

WANG Zhi-rong¹, CHEN Ling-xia¹, HAN Zhong-yang¹, CHEN Ping²

(1. School of Water Conservancy and Environment Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Centre of coal quality detection of Group Limited Company of Zhengzhou Mining, Zhengzhou 452371, China)

Abstract: Tectonic stress is a main influence factor of coalification and coalbed methane(CBM) formation. In order to study the effect and reservoir-controlling significance of different tectonic stress on CBM formation under shallow brittle deformation condition, II₁ coal samples were collected from tectonic deformation zones induced by compressive, tensile and shear stress according to the typical partitioning features of gravity sliding structure in Western Henan coalfield, and then the nuclear magnetic resonance(NMR) absorption intensity of samples were measured. The results show that the aromatic carbon rate of the three zones decreases successively with values of 0.773, 0.730, 0.702, while the aliphatic carbon rate increases with values of 0.138, 0.167, 0.182, and the relative content of each functional group in different zones also changes correspondingly. In addition, the content ratio of carboxyl is 0.061, 0.042, 0.082, and that of carbonyl is 0.053, 0.030, 0.016. The NMR structure parameters indicate that tectonic stress is still an important factor of coalification under low temperature, but the effect degree of different stress is different. The action mechanism of anisotropic extrusion stress is complex, and has great promotion in CBM formation; the promotion effect of tensile stress is after extrusion stress, while the promotion effect of shear stress caused by shallow sliding is relatively minimal. The conclusions have some theoretical significance to coal mine safety production and CBM comprehensive exploitation.

Key words: Tectonic stress; Reservoir-controlling significance; Nuclear magnetic resonance; CBM formation