

姚素平,焦堃,李苗春,等.煤和干酪根纳米结构的研究进展[J].地球科学进展,2012,27(4):367-378. [Yao Suping, Jiao Kun, Li Miao Chun, et al. Advances in research of coal and kerogen nanostructure[J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(4):367-378.]

煤和干酪根纳米结构的研究进展*

姚素平,焦堃,李苗春,吴浩

(南京大学地球科学与工程学院,江苏 南京 210093)

摘要:对煤和干酪根结构的认识得益于技术和方法的不断创新。基于各种方法,先后建立了多个煤和干酪根的结构模型,但至今没有得到普遍认可。原子力显微镜(AFM)可以实时、实空间、原位成像,可以观察单个原子层的局部表面结构,直接观察表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置以及表面扩散等动态过程。在对图像的分析中,AFM超越了传统仪器单纯平面成像的功能,可提供样品表面动态三维图像和用于分析的定量化信息。通过纳米技术,实现了原子级的分辨率的观察,揭示了煤和干酪根聚集态分子和纳米级孔隙的形态、大小、结构及相互间的空间排列特征,显示出在煤和干酪根结构研究中的巨大潜力。纳米技术为煤和干酪根结构的基础研究工作拓展了新的途径,也为非常规油气的勘探开发和煤炭的二次转化研究提供了科学依据。

关键词:煤;干酪根;纳米结构;表征技术

中图分类号:P618.11;P618.13

文献标志码:A

文章编号:1001-8166(2012)04-0367-12

煤和干酪根的结构与它们的物理化学性质密切相关,一直是煤科学和石油地质学领域的重要基础研究内容,也是煤层气和页岩气成烃成藏机理研究的热点之一^[1-13]。但由于煤和干酪根本身的非均质性和结构复杂性,使阐明其物理化学结构十分困难,至今没有普遍认可的煤和干酪根的结构模型。进入 21 世纪以来,常规油气资源正面临着在未来 50 年左右枯竭的危机,煤层气和页岩气等非常规油气资源的研究和开发将会进入一个非常重要的接替时期,由于煤和干酪根结构特征及其演化规律是煤层气和页岩气成烃成藏的核心和基础,因此,充分认识它们的结构特征、演化机制及其与各种物理化学性质之间的关系,不仅对油气成因理论和非常规油气的勘探开发,而且对煤炭的二次转化和地壳中丰富的干酪根的开发利用均具有重要意义。

1 煤和干酪根结构研究进展

煤和干酪根结构的研究得益于技术和方法的不

断创新。早期的研究多限于煤和干酪根的分类,并试图通过热解、水解或其他化学处理的解聚过程获得一个可供检测的单体,从而了解煤和干酪根组成和结构的局部特征^[14,15]。Fuchs 等^[16]根据元素和热解等化学分析首次提出了煤的结构模式,认为煤表现为含有环烷、烷基侧链和羰基等官能团的巨大的芳香稠环结构。20 世纪 40~50 年代,煤科学家开始通过各种物理化学测试方法来研究煤的组成和结构,如溶剂溶胀技术、抽提物和热解碎片化学分析、X-射线衍射、红外光谱、固体核磁共振波谱及其他有机化学方法,测定了包括煤的元素组成、挥发分、分子量、芳香度、稠环芳香单元的平均大小、环数、交联程度、交联键的类型及其他含 O、N、S 的官能团等众多参数,并由此开始构建一系列煤的综合结构模式^[17-28]。

这些结构模式主要是基于煤的“平均结构单元(average structural unit)”的设想,因为实验测试结果揭示了煤的大部分组成具有相似的结构特征^[29]。

* 收稿日期:2011-10-20;修回日期:2012-02-23.

* 基金项目:国家自然科学基金项目“煤和干酪根纳米结构特征、演化机制及油气地质意义”(编号:41172139)资助。

作者简介:姚素平(1965-),男,安徽无为,教授,主要从事有机地球化学和有机岩石学研究。E-mail:spya@nju.edu.cn

基于各种参数构建的煤结构模型从不同角度反映了煤的一些结构特征以及当时煤分子结构研究的水平,对于理解和归纳煤的本质和反应具有重要作用^[30]。煤结构研究的一个重要进展就是煤聚集态大分子的分布、排列及两相模式的提出,这主要是由于 20 世纪 70 年代后期,煤科学家开始应用适合固体状态特点的物理方法研究煤结构,由此将煤的结构研究从芳环和桥键结合的一维分析扩展到二维平面形态结构和三维立体结构。其中暗场模式下的透射电子显微镜研究(TEM)就是其中之一^[31-33]。TEM 技术可以直接观察煤有机质的缩合芳环单元的大小及它们的空间排列。Oberlin^[32]揭示了一个由 2~4 个平均直径为 1 nm 左右的缩聚芳香叠片平行堆垛的结构特征,由此提出了煤的超微空间结构单位模型。同时,由于多聚体科学的影响,一种新的理念开始渗透到煤科学中。煤的不可溶性类似于三维网络结构相互交联的高分子多聚体,从而形成了基于多聚体三维化学交联的煤结构模型^[34]。Given 等^[35]进一步根据煤 NMR 氢谱揭示的质子弛豫时间快慢的差异,提出煤中存在网络状呈固定相的大分子和赋存于其中的呈流动相的小分子。

1990 年以后,随着计算机科学的发展和测试技术的不断进步,煤的三维立体结构图像逐渐清晰。Spiro 综合了前人的研究成果,并结合 NMR 方法提出了三维空间充填的煤结构新模式,这种三维立体煤结构模型更好地反映了煤的结构与物理化学性质(如塑性、多孔性、各向异性)之间的关系^[36,37]。Carlson 等^[38]首先将计算机辅助分子设计技术引入到煤科学领域,用化学和计算机综合研究煤的三维结构模型。Faulon 等^[39]采用这种方法对前人数据进行处理所得的能量最低的煤大分子结构模型,是一种集分子力学、量子力学、分子动力学、分子图形学和计算机科学为一体的新型结构模型,使煤结构研究在定量化和可视化方面取得了突破性进展。

干酪根的结构研究基本遵循煤结构的研究思路,也是依据平均结构的理念来构建干酪根的化学结构。Forsman^[40]根据官能团和热降解分析,区分了煤和非煤 2 类干酪根:煤类型的干酪根被描述为由醚、烷基氧或硫的桥键连接的芳香稠环结构,而非煤类为含有 O、N、S 连接的环状石蜡或单核芳香环的开链结构。Burlingame 等^[41]提出了第一个干酪根结构模型,它是基于 CrO₃ 对绿河页岩(I 型干酪根)的氧化产物建立的模型,反映了包括正构烷基和异戊二烯链的聚亚甲基的长链结构特征。

Djuricic 等^[42]根据高锰酸钾氧化结果提出了相似的干酪根结构特征。Yen^[43]根据化学降解化合物和 X—射线、红外光谱、电子顺磁等进一步描述了这种类型的干酪根结构特征。20 世纪 80 年代,有机地球化学家开始构建各种成熟阶段下不同干酪根类型的结构模型。Oberlin 等^[44]根据电镜和其他分析提出了 II 型干酪根的结构模型。Behar 等^[45]综合前人有关的研究数据,提出了 3 种类型(I、II、III)的干酪根在不同热演化阶段的化学结构模型。但创建模式的路径相似于煤科学家所做的工作。Faulon 等^[46]引入了结构参数资料的数据库,用计算机技术进行构象优化模拟,从而提出了更为详细的干酪根化学结构的三维模型^[47]。

虽然每一次分析手段的进步和理论的发展都极大地推动和促进了对煤和干酪根结构的认识,但由于煤和干酪根组成和结构的复杂性,对完全理解煤和干酪根结构特征及其与物理化学性质的关系还差之甚远。同时由于采用了不同的观点和方法,形成了不同煤和干酪根结构模型共存的一种局面。尽管这些结构模型在不同侧面和角度反映了煤和干酪根结构的特征,但目前所建立的结构模型主要是反映煤和干酪根的局部平面结构或是非唯一的二维结构,不可避免地忽略了绝大多数碎片间的相互作用以及像密度和孔隙率这样的三维立体性质,而计算机模拟的三维空间结构又缺乏必要的实验证据,导致对煤和干酪根结构的许多实质问题缺乏明确认识。

2 纳米表征技术在煤和干酪根结构研究中的应用

纳米物质结构的研究是 21 世纪科技发展的一个重大课题。1982 年扫描隧道显微镜(STM)发明后,便诞生了一门以 0.1~100 nm 长度为研究对象的前沿科学,这就是纳米科技。纳米技术以空前的分辨率为人类揭示了一个可见的原子和分子世界。构成纳米结构的基本单元是原子团簇(cluster)和纳米微粒。原子团簇仅包含几个到数百个原子或尺度小于 1 nm 的粒子,而纳米微粒一般在 1~100 nm 之间(也有人将其范围划为 1~1 000 nm^[48]),主要为大分子聚集体或呈聚集态的大分子(aggregate)。在纳米体系中,当小粒子尺寸进入纳米量级(1~100 nm)时,其本身具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应或纳米效应,因而展现出许多特有的性质^[49,50]。而粒径更小的分子或团簇微粒展现更多的是以共价键所表现的化学效应。

因此,从纳米层次出发研究煤和干酪根的结构特征及其油气地质意义主要体现在2个方面:一是聚集态大分子的空间排列特征;二是聚集态大分子之间的空穴及其分布特征。前一个问题是聚集态大分子的特征和成岩演化过程中聚集态大分子排列的有序化规律,后一个问题的关键是如何来表征煤大分子之间的空穴(孔隙)结构及其与煤吸附性之间的关系。

纳米结构研究的关键技术主要有高分辨率透射电子显微镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)^[51,52],此外,X—射线技术目前仍是研究纳米科学的重要手段^[53]。Taylor^[54]率先进行了煤的透射电镜的观察,发现了某些镜质体中存在层状超微结构特征,进一步研究揭示了这可能是含类脂的富氢镜质体^[55~58]。Largeau等^[59]通过TEM观察了干酪根中的无定形,发现了无定形干酪根也存在10~60 nm厚的超细纹层结构,纵向上超细纹层呈堆垛状,横向上呈束状延展。这些纳米尺度的超细纹层在干酪根中变化很大。Boussafir等^[60]通过TEM直接观察了岩石中有机成分的超细纹层结构,从而从纳米层次上提供了全岩中显微组分的超细纹层结构特征。曹庆英等^[61]对高过成熟干酪根进行了TEM研究,根据分子定向延展度区分了不同类型的干酪根。此外,许多学者还通过TEM观察和鉴定了沉积有机质中的微生物及其细胞壁的超细层状结构特征,如蓝细菌^[62]、甲烷菌^[63,64]和疑源类^[65,66]。Mastalerz等^[67]通过TEM观察区分了不同纹层的有机质成因,在电镜下呈暗色的次石墨(Shungite)是由纳米级细菌组成的,而比较明亮的次石墨则是由有机质经热作用产生的聚合烃。尽管透射电镜揭示了许多煤和干酪根的超微结构特征,但目前的研究很少达到分子或聚集态分子的分辨率。Oberlin等^[44]通过TEM观察了煤和Ⅱ型干酪根的大分子堆垛层的分布,但Sharma等^[68,69]设计的TEM观察原煤的实验可能是至今为止最接近分子级分辨率的TEM研究成果,揭示了煤的堆垛层层数和芳香片层的大小随煤阶显示出明显的差异,随煤化程度的增高,芳香片层的长度从C=72%时的0.7 nm增加到C=91%时的0.9 nm,每个垛的平均层数也略有增加。

STM/AFM技术在20世纪90年代以后才开始被引入到煤和干酪根的研究中,国内外学者主要开展了煤和干酪根表面的一些形貌特征和微孔隙特征的调查,并获得了一些高质量的STM/AFM图

像^[70~82]。由于研究工作处于起步阶段,尚未有足够的数据库建立基于STM/AFM的煤和干酪根的结构模型,但初步的观察结果表明STM/AFM具有在煤和干酪根结构研究中取得突破性进展的潜力,进一步深入研究将有可能对煤和干酪根的结构提供一种全新的诠释。

3 煤和干酪根纳米结构特征研究现状及问题

综观国内外煤和干酪根纳米结构研究已取得的研究成果和发展趋势,煤和干酪根纳米结构特征的研究主要表现在以下2个方面。

3.1 煤和干酪根纳米层次的分子结构特征

现有的煤和干酪根的纳米结构特征主要是基于X—射线和高分辨透射电子显微镜技术建立的。Hirsch^[83]通过X—射线衍射研究提出的煤大分子空间结构模型,比较直观地反映了煤化过程中的物理结构变化,指出煤中有紧密堆积的微晶、分散的微晶和直径小于500 nm的孔隙。随煤化程度提高煤结构有序性不断增加,故煤结构有序性可用作鉴别高阶煤煤化程度的指标^[84]。Oberlin等^[31,44]用高分辨透射电子显微镜研究了煤和干酪根的结构,提出了煤核是由2~4个芳香层堆垛而成,芳香片层的稠环个数较多,最大有8个苯环,而Ⅱ型干酪根芳香片层的稠环直径小于0.8 nm,2~3个芳香片层堆垛于一起,芳香层在热裂解之前的堆垛是无序均匀堆垛。张代钧等^[85,86]通过X—射线衍射研究建立了相似的煤大分子堆垛结构模型,提出了煤大分子是连有多种边基的缩聚芳香环和氢化芳香环经各种桥键连结而成,含有缺陷(空穴、应变等)的弯曲层(三维网络结构)。Grigoriew^[87]用X—射线衍射原子径向分布函数法研究煤的结构后提出了煤结构的球(sphere)模型,其最大特点是首次提出煤中具有20个苯环的稠环芳香结构。

这些物理方法建立的煤和干酪根结构模型存在许多异议。如Vandenbroucke等^[88]认为, Oberlin等建立的模型并不代表煤和干酪根,因为它们含有很多的可溶部分。由此可见,煤和干酪根的纳米结构特征并不清晰。从非晶态物理学的角度来说,煤中具有微晶结构似乎是有疑问的,至少在低、中煤阶时煤可能不存在微晶结构,因为在X—衍射谱图上,反映煤中结构有序化的100和001衍射面几乎没有衍射峰的出现。而高分辨透射电子显微镜的分析表明,在低、中煤级时,煤和干酪根的纳米结构的排列

基本上是无序的,因此,煤的微晶结构概念和参数至少对低、中煤级煤是不适应的^[89]。由于煤和干酪根纳米结构的形成和演化涉及到分子层次上分子间以及分子内的物理作用和化学作用,因此,要充分了解煤和干酪根结构及其与物理化学性质的关系就需要进行更深层次的探索,而研究途径和方法就显得十分重要。最近,高分辨透射电子显微镜技术的发展使得对物质纳米结构的揭示更加清晰^[90], Sisk 等^[91]利用离子抛光技术与 SEM、TEM 结合起来的制样和检测系统,通过数码岩石物理表征技术建立了三维成像技术,可以计算三维方向上的 TOC、孔隙度、孔隙连通度及渗透率,为煤和干酪根纳米结构的研究指明了一个重要发展方向。

从原子或分子水平上观察煤和干酪根结构一直是科学家们的梦想,纳米技术为实现这种梦想提供了可能。近十几年来,以 STM 和 AFM 为代表的纳米研究手段在地质学领域特别是矿物学领域已取得较大进展^[92~102],实现了原子级的分辨率的观察,并已初步应用到煤及干酪根结构的研究之中。杨起等^[71]通过 STM 观察了石墨化煤和半石墨化煤芳香环碳原子的六边形分布,提出了石墨化煤的结构是一种“畴”结构,第一次从原子层面上解释了煤的石墨化机制。他们对无烟煤的 AFM 观察尽管没有达到原子级分辨率,但图像显示为条带状的层线结构,分析认为这种近于平行延伸 5 nm 以上的层线可能与芳香层或芳香叠片相当,从而表现为分子团的特征。Golubev 等^[76,77]对不同演化阶段的天然固体沥青进行了 AFM 观察,揭示了沥青岩有机质大分子结构呈粒状、纤维状或复杂的粒状和纤维状结构混杂排列,识别出的纳米结构单元的大小主要为 20 ~ 250 nm,认为这些基本结构单元为有机超分子,由这些基本结构单元组成了各种变质程度沥青的三维网络结构,进一步对不同变质程度的沥青的研究结果显示:从沥青岩(asphaltite)到碳沥青(anthraxolite),这种构成沥青大分子网络结构的基本结构单元(或超分子)长度由 250 nm 递减到 30 nm 左右,而更高演化程度的碳沥青则演变为球形超分子网络结构,从而为深入探讨有机质的纳米结构的演化开创了先河。

由此可见,从纳米层次上直接观察和研究煤和干酪根结构的技术已经形成并逐渐完善,但研究成果仍十分少见。纳米结构和煤及干酪根物理化学性质之间的关系也缺乏探讨,此外,随着对煤和干酪根组成结构了解的深入,现有的结构模型存在诸多方面的问题:

第一,由于煤是由多种显微组分组成的不均一物质,现有的模型是以煤的平均分子结构概念为基础提出的,而各种煤显微组分在热解过程中的行为具有较大的差异,因此,在煤热解模型中仅仅从煤的化学结构出发,将导致较大的误差。

第二,煤的抽提实验清楚地表明煤中不可溶部分取决于抽提溶剂的种类。如当用 CS₂/NMP 混合物对煤进行抽提时,残余不溶物重量百分比不到 30%,而用 NMP 溶剂对同样的煤进行抽提时,得到的不溶物则高达 65%^[103,104],因此,将煤的化学结构理解为主要由不可溶相组成的三维大分子交联网络结构或以固定相为主的两相模型可能需要进一步修正^[12]。

第三,煤成烃是油气研究的重要方向,但是目前最大的问题是对煤化过程中煤结构演变的认识仍然模糊不清。在煤的演化过程中,由于受到热力作用的影响,煤中的官能团、侧链将脱落,形成类石油物质和煤成油、煤成气,这部分物质一部分被排驱出煤中,而另外一部分(气体、分子量较大的重质沥青或渗出沥青质体)将赋存在煤中,进一步参与煤结构的演化。不仅如此,一些学者还发现了在干酪根和煤的热解产物中新形成了纳米管状结构^[105,106]和高吸附性能、纳米结构的碳物质^[107]。实验结果显示,这种具纳米结构的碳在室温和 40 atm 条件下可吸附甲烷 150 mg/g。这些新形成的物质对煤结构的影响及其在演化中的作用都需要进一步研究。这些问题的解决对深入认识煤和干酪根结构具有重要意义。

3.2 煤和干酪根有机质纳米孔隙结构特征

煤的结构包括化学结构和物理结构,传统的物理结构是指煤的孔隙结构^[108],主要是指其相界面间空隙及芳香层间的层间隙。因此,煤的孔隙结构实质上是由煤的大分子在空间上参差不齐的排列形成了内部空隙,使煤成为多孔性物质。

随着页岩气、煤层气的勘探开发和 CO₂ 注采及地下储存的多种需求,煤和页岩中孔隙特征引起了国内外学者的广泛关注。煤的孔隙存在多种分类系统, Xodot^[109]按空间尺度将煤中孔隙划分为微孔(< 0.01 μm)、小孔(0.01 ~ 0.1 μm)、中孔(0.1 ~ 1 μm)、大孔(>1 μm), Gan 等^[110]将其划分为微孔(0.4 ~ 1.2 nm)、介孔(1.2 ~ 30 nm)及大孔(>30 nm)。国内以张慧^[111]为代表将煤孔隙划分为原生孔、变质孔、外生孔和矿物质孔。已有的煤孔隙结构研究成果揭示了煤中主要是由孔径小于 100 nm 的小孔和微孔组成^[112~114]。页岩中也具有丰富的纳米

尺度孔隙,研究表明:沉积有机质是页岩微孔的主要贡献者,干酪根的含量越高,微孔隙越发育^[115~119]。Loucks等^[7]系统观察了Barnett泥页岩中有机质与微孔的联系,发现存在有机碎屑颗粒内、有机碎屑和无机矿物之间及胶结物和矿物之间3种类型的微孔隙,其中以赋存于有机质颗粒内的孔隙最为发育,一个有机碎屑颗粒可能含有数百个微孔,颗粒内孔隙度高达20.2%,这些孔隙一般是不规则的,孔径在5~750 nm之间(平均值约为100 nm)。对于有机碎屑内的孔隙,在富含镜质体、惰质体的II型和III型干酪根中最为富集,微孔体积最大,并随成熟度增高而增加^[119,120]。因此,纳米级孔隙是煤和页岩有机质的主要结构特征和基本属性之一。

目前,煤和泥页岩中的孔隙结构、孔径分布和孔隙度等特征的研究方法主要有压汞法、液氮吸附法、SEM、TEM、小角X—射线散射分析(SAXS)和中子散射(SANS)分析等,由于煤的可压缩性特征和煤及页岩有机质的平均孔径只有纳米尺度大小,普通的技术手段如常用的定量测量孔隙度的压汞法和液氮吸附法不能全面描述多孔性固体煤的表面特性、孔体积和孔结构。普通的光学显微镜下难于直接观察,而SEM方法又受到分辨率的限制和其他缺陷,难以观测到煤的纳米级孔隙^[121]。因此,几乎没有什么方法能够直接观察和定量测量煤的微孔隙结构和孔隙度。许多学者对煤孔隙形态类型如煤孔隙体积、孔道分布、孔隙结构等的描述主要是依据压汞实验的退汞曲线或液氮吸附回线的形态特征来间接推断^[112,113],从而存在着许多不确定性。

原子力显微镜为研究煤和泥页岩中有机质的纳米孔隙结构提供了一种新的研究工具。由于AFM可以实时、实空间、原位成像,可以观察单个原子层的局部表面结构,而不是体相或整个表面的平均性质,因而,可以直接观察表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置以及表面扩散等动态过程。在对图像的分析中,AFM超越了传统仪器单纯平面成像的功能,可提供样品表面动态三维图像和用于分析的定量化信息^[122,123]。

Yumura等^[70]通过AFM初步观察了煤的表面形貌、微孔隙结构和特征。Lawrie等^[73]进一步观察和分析了Bowen盆地煤中显微组分的孔隙结构,根据AFM下的孔隙特征,区别了2类纳米孔隙的成因,一类是具有特定形状如六边形的孔隙,为植物组织残留孔隙,另一类孔隙主要呈椭圆形态,也是煤中主要的孔隙类型,这类孔隙在空间上呈网络状排列,

推断这种微孔可能和热作用有关,并首次利用AFM横切面分析技术定量测量了煤中的孔隙。Cohen等^[74]和Bruening等^[75]则对煤中显微组分镜质组和惰性组的表面形貌进行了观察,同时利用AFM的量化功能分析了显微组分表面的粗糙度和硬度。常迎梅等^[124]对煤表面孔隙结构的AFM观察结果显示煤中的微孔隙形状以圆形为主,其次有椭圆形,孔隙边缘十分光滑,平均孔径为92.25 nm,最小孔径10 nm,最大孔径800 nm。分析认为这些微孔隙形成于煤的变质过程,是煤层气生成、运移的直接见证。杨红果等^[80]进一步对煤的表面突出颗粒的面积进行了图像统计分析。Zeszotarski等^[125]通过AFM测量了Woodford页岩中有机质的硬度和折减模量等物理性质。Kempe等^[126]将其应用于寒武系的干酪根结构研究中。Hirono等^[127]通过AFM观察了页岩中的微孔隙,并据此计算了页岩的渗透率。Liu等^[82]对不同粒径粉末超细煤颗粒的表面特征和粗糙度进行了定量测量。Yao等^[128]通过AFM的横切面分析、相分析和粒度分析功能分别定量检测了煤纳米孔隙的几何学特征、面孔率和纳米孔隙孔径分布特征。Stoeckli等^[129]通过STM/AFM直接观察固体表面的吸附情况来研究孔隙固体表面的吸附作用。Balabin等^[130]通过AFM观察了石油组分中的沥青质在铁表面的吸附作用,并结合近红外光谱等讨论了吸附作用的动力学和热力学。

到目前为止,AFM在揭示煤和有机质纳米孔隙结构方面已展现了巨大的优势。但研究程度十分薄弱,不同特征的纳米孔隙的成因、形成机制和成岩演化过程均未能涉及。此外,对煤中甲烷气体的吸附,理论上存在单层、双层和多层吸附模式^[131],多数人认为甲烷分子是以单分子层排列方式吸附在煤中的孔隙和裂隙的内表面上。限于传统观测仪器的分辨率和成像条件,甲烷分子在煤表面的吸附模式仍未能确定。CO₂注采和煤层存储CO₂的关键问题之一是煤中CO₂置换CH₄的比例和机制,而对CH₄-CO₂置换比的认识及其置换机制还存在许多认识上的差异^[132~134]。AFM具有在各种环境条件下成像的优势,从而可直接观测甲烷吸附在煤中的真实状态和CH₄-CO₂竞争吸附情况。因此,利用AFM的高分辨率成像的独特优势和多种定量分析功能,可以对不同煤级煤的微孔结构进行观察,定量分析微孔径分布和孔隙度,将可以为煤和泥页岩中微孔隙的成因、孔隙结构的几何学研究和吸附气体机理提供十分重要的参考资料。

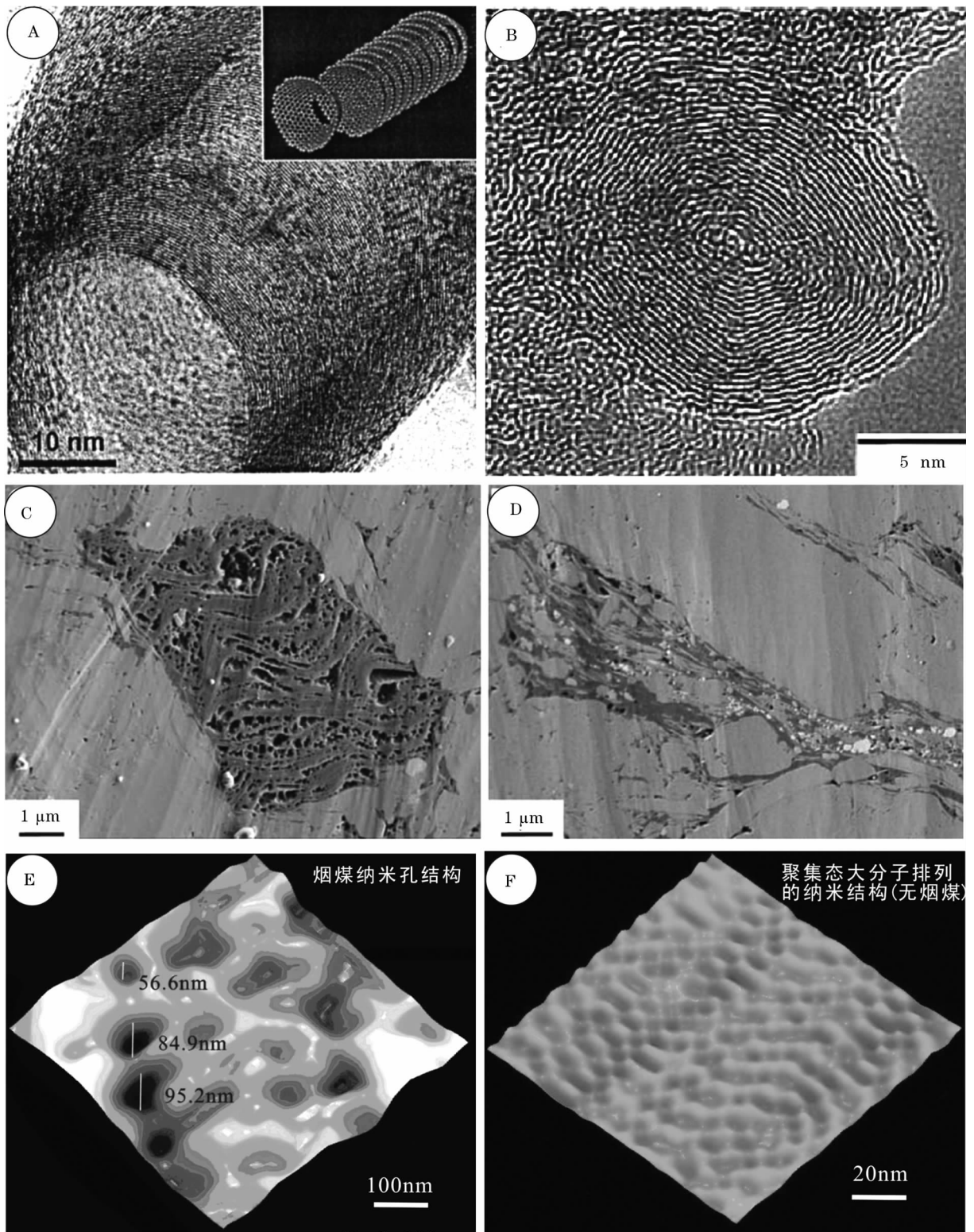


图1 (A):碳纳米纤维高分辨率透射电子图像^[90]; (B):煤的高分辨率透射电子图像^[68]; (C)和(D):页岩纳米孔隙的扫描电子显微镜图像^[7]; (E)和(F):煤的原子力显微镜图像

Fig.1 (A):HRTEM image of carbon nanofiber^[90]; (B): HRTEM image of coal^[68]; (C) and (D): SEM images of nanopores in shale^[7]; (E) and (F): AFM images of coal

4 结 语

煤和干酪根的结构决定了它们的各种物理化学性质,但由于煤和干酪根组成和结构极其复杂,尽管经历了长时间的研究,仍有许多问题纠缠不清。正如 Marzec^[135]描述煤大分子结构研究现状时指出:“自20世纪70年代以来,煤结构的研究就一直没有取得重要进展,煤的宏观大分子结构至今仍是“个谜”。这不仅是理论问题,更重要的可能是技术手段的问题。笔者认为:煤和干酪根的纳米结构不仅涉及到大分子结构特征,也涉及到煤和泥页岩有机质的纳米孔隙特征,由于煤层气和页岩气等非常规油气资源的储集和保存与纳米孔隙具有密切的关系,纳米孔隙的定量表征是制约煤层气和页岩气评价的关键要素,因此,借助于纳米技术开展煤和干酪根结构及其演化机理的研究,不仅将有可能为揭开煤和干酪根结构之迷做出实质性的贡献,而且将为煤层气和页岩气等非常规油气资源评价和成藏机理的研究提供新的技术手段。”

参考文献 (References):

- [1] Tissot B P. Recent advances in petroleum geochemistry applied to hydrocarbon exploration[J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(5): 545-563.
- [2] Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions[J]. *Fuel*, 1999, 78(11): 1 333-1 344.
- [3] Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling[J]. *Fuel*, 1999, 78(11): 1 345-1 362.
- [4] Karacan C O, Okandan E. Adsorption and gas transport in coal microstructure: Investigation and evaluation by quantitative X-ray CT imaging[J]. *Fuel*, 2001, 80(4): 509-520.
- [5] Kabe T, Ishihara A, Qian E W, et al. Coal and Coal-related Compounds; Structures, Reactivity and Catalytic Reactions[M]. Tokyo: Kodansha Ltd., 2004.
- [6] Davidson R M. Studying the Structural Chemistry of Coal[R]. IEA Clean Coal Centre Report CCC/82, 2004.
- [7] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, et al. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 2009, 79(11/12): 848-861.
- [8] Fu Jiamo, Liu Dehan, Sheng Guoying. Geochemistry of Coal-Generated Hydrocarbons[M]. Beijing: Science Press, 1990. [傅家谟, 刘德汉, 盛国英. 煤成烃地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1990.]
- [9] Huang Difan, Hua Axin, Wang Tieguan, et al. Advances in Geochemistry of Oil Derived from Coals[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1992. [黄第藩, 华阿新, 王铁冠, 等. 煤成油地球化学新进展[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992.]
- [10] Qin Yong. Micropetrology and Structural Evolution of High-rank Coals in P. R. C[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1994. [秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994.]
- [11] Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, et al. Formation and Mechanism of Oil from Coal[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. [黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995.]
- [12] Qin Kuangzong, Guo Shaohui, Li Shuyuan. New concept on coal structure and new consideration for the generation mechanism of oil from coal[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(18): 1 912-1 918. [秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 煤结构的新概念与煤成油机理的再认识[J]. 科学通报, 1998, 43(18): 1 912-1 918.]
- [13] Dai Jinxing. Significant advancement in research on coalformed gas in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1999, (3): 21-30. [戴金星. 中国煤成气研究二十年的重大进展[J]. 石油勘探与开发, 1999, 26(3): 21-30.]
- [14] Stach E. The development of coal vitrit[J]. *Angewandte Chemie*, 1933, 46: 275-278.
- [15] Biggs B S, Weiler J F. The chemical constitution of a bituminous coal as revealed by its hydrogenation products[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, 59(2): 369-372.
- [16] Fuchs W, Sandhoff A G. Theory of coal pyrolysis[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1942, 34(5): 567-571.
- [17] Gillet A. Stages in the dissolution of coal[J]. *Nature*, 1951, 167(4 245): 406-407.
- [18] Vankrevelen D W. Chemical structure of coal[J]. *Fuel*, 1959, 38(2): 245-247.
- [19] Cartz L, Hirsch P B. A contribution to the structure of coals from X-ray diffraction studies[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A (Mathematical and Physical Sciences)*, 1960, 252(1 019): 557-602.
- [20] Given P H. The distribution of hydrogen in coals and its relation to coal structure[J]. *Fuel*, 1960, 39(2): 147-153.
- [21] Ladner W R, Stacey A E. The hydrogen distribution in macerals[J]. *Fuel*, 1963, 42(1): 75-83.
- [22] Wisner W H, Anderson L L. Transformation of solids to liquid fuels[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1975, 26: 339-357.
- [23] Pitt G J, Dawson K M. Some considerations involved in the automation of reflectance measurement on coal[J]. *Journal of Microscopy-Oxford*, 1979, 116(AUG): 321-328.
- [24] Heredy L A, Wender I. Model structure for a bituminous coal[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1980, 180(AUG): 38-45.
- [25] Blom L, Edelhausen L, Vankrevelen D W. Chemical structure and properties of coal. 18. oxygen groups in coal and related products[J]. *Fuel*, 1957, 36(2): 135-153.

- [26] Shinn J H. From coal to single-stage and 2-stage products—A reactive model of coal structure[J]. *Fuel*, 1984, 63(9): 1 187-1 196.
- [27] Marzec A. Macromolecular and molecular-model of coal structure [J]. *Fuel Processing Technology*, 1986, 14:39-46.
- [28] Qin Kuangzong, Zhao Piyu. Study of structural features of Huanxian lignite by solid state ¹³C NMR[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, 18(1): 3-9. [秦匡宗, 赵丕裕. 用固体¹³C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): 3-9.]
- [29] Brown J K. Infra-red spectra of solvent extracts of coals[J]. *Fuel*, 1959, 38(1): 55-63.
- [30] Lazarov L, Marinov S P. Modeling the structure of a coking coal [J]. *Fuel Processing Technology*, 1987, 15:411-422.
- [31] Oberlin A, Terriere G. Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy[J]. *Carbon*, 1975, 13(5): 367-376.
- [32] Oberlin A. Application of dark-field electron-microscopy to carbon study[J]. *Carbon*, 1979, 17(1): 7-20.
- [33] Rouzaud J N. Contribution of transmission electron-microscopy to the study of the coal carbonization processes[J]. *Fuel Processing Technology*, 1990, 24:55-69.
- [34] Larsen J W, Urban L, Lawson G, et al. Kinetic-study of the depolymerization of bruceton coal[J]. *Fuel*, 1981, 60(3): 267-271.
- [35] Given P H, MarZec A, Barton W A, et al. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coak: A debate[J]. *Fuel*, 1986, 65(2): 155-163.
- [36] Spiro C L. Space-filling models for coal—A molecular description of coal plasticity[J]. *Fuel*, 1981, 60(12): 1 121-1 126.
- [37] Spiro C L, Kosky P G. Space-filling models for coal .2. Extension to coals of various ranks[J]. *Fuel*, 1982, 61(11): 1 080.
- [38] Carlson G A, Granoff B. Modeling of coal structure by using computer-aided molecular design [J]. *ACS Symposium Series*, 1991, 461:159-170.
- [39] Faulon J L, Hatcher P G, Carlson G A, et al. A computer-aided molecular-model for high volatile bituminous coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 1993, 34(3): 277-293.
- [40] Forsman J P. Geochemistry of kerogen[C]//Breger I A ed. Organic Geochemistry: Monograph No. 16, Earth Science Series. Oxford: Pergamon Press, 1963:148-182.
- [41] Burlingame A L, Haug P A, Schnoes H K, et al. Fatty acids derived from the Green River Formation oil shale by extractions and oxidations—A review[C]//Schenck P A, Havenaar I, eds. Advances in Organic Geochemistry. Oxford: Pergamon Press, 1969: 85-129.
- [42] Djuricic M, Murphy R C, Vitorovi D, et al. Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from Green River (Colorado) shale[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1971, 35(12): 1 201-1 207.
- [43] Yen T F. Structural aspects of organic components in oil shales [C]//Yen T F, Chilingarian G V, eds. Oil Shale, Developments in Petroleum Science, Vol. 5. Amsterdam: Elsevier, 1976:129-148.
- [44] Oberlin A, Boulmier J L, Villey M. Electron microscopic study of kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen[C]//Durand B ed. Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks 1968. Paris: Editions Technip, 1980:191-241.
- [45] Behar F, Vandenbroucke M. Chemical modeling of kerogens [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(1): 15-24.
- [46] Faulon J L, Vandenbroucke M, Drappier J M, et al. 3D chemical model for geological macromolecules[C]//Durand B, Behar F, eds. Advances in Organic Geochemistry 1989, Organic Geochemistry, Vol. 16. Oxford: Pergamon Press, 1990:981-993.
- [47] Vandenbroucke M. Kerogen: From types to models of chemical structure[J]. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de L' Institut Francais Du Petrole*, 2003, 58(2): 243-269.
- [48] Yuan Xinghai. Astride hierarchy is main structural characteristics of nanometer substance structure[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2003, 30(2): 67-68. [苑星海. 跨层次是纳米物质结构的主要结构特征[J]. 广东化工, 2003, 30(2): 67-68.]
- [49] Zhang Zhongde, Mou Jimei. Nanomaterial and Nanostructure [M]. Beijing: Science Press, 2001: 14-49. [张众德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 14-49.]
- [50] Gu Ning. The application of nanotechnology in biomedicine development[J]. *Advanced Materials Industry*, 2002, (12): 67-71. [顾宁. 纳米技术在生物医药学发展中的应用[J]. 新材料产业, 2002, (12): 67-71.]
- [51] Hochella M F. Nanoscience and technology the next revolution in the earth sciences [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203(2): 593-605.
- [52] Hochella M F. There's plenty of room at the bottom; Nanoscience in geochemistry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 735-743.
- [53] Waychunas G A. Structure, aggregation and characterization of nanoparticles[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2001, 44(1): 105-166.
- [54] Taylor G H. Electron microscopy of vitrinites[J]. *Advances in Chemistry Series*, 1966, 55: 274-283.
- [55] Glikson M, Fielding C. The Late Triassic callide coal measures, Queensland, Australia—Coal petrology and depositional environment[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1991, 17(3/4): 313-332.
- [56] Wang Feiyu, He Ping, Liu Dehan. Ultralaminae in humic coals [J]. *Coal Geology & Exploration*, 1994, 22(6): 13-15. [王飞宇, 何萍, 刘德汉. 腐植煤中的超细纹层[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(6): 13-15.]
- [57] Yao Suping, Zhang Jingrong, Wang Keren, et al. Organic petrology study on the Yan'an formation coal measures in Ordos Basin[J]. *Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(2): 126-135. [姚素平, 张景荣, 王可仁, 等. 鄂尔多斯盆地延安组煤有机岩石学研究[J]. 沉积学报, 1999, 17(2): 126-135.]

- [58] Yao Suping, Hu Wenxuan, Xue Chunyan, *et al.* Characteristics of organic petrology and hydrocarbon-generating potential of Wayaopu coal measures[J]. *Sedimentologica sinica*, 2004, 22(3): 518-524. [姚素平, 胡文瑄, 薛春燕, 等. 瓦窑堡煤系有机岩石学特征及煤成烃潜力研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(3): 518-524.]
- [59] Largeau C, Derenne S, Casadevall E, *et al.* Occurrence and origin of ultralaminar structures in amorphous kerogens of various source rocks and oil shales[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 889-895.
- [60] Boussafir M, Gelin F, Lallierverges E, *et al.* Electron-microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK: Source organisms, preservation processes, and origin of microcycles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(18): 3 731-3 747.
- [61] Cao Qingying, Yu Bing, Wang Lihua. TEM study of the texture of highly/over-matured kerogens[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1995, 22(1): 20-24. [曹庆英, 于冰, 王丽华. 高(过)成熟干酪根结构的 TEM 研究[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(1): 20-24.]
- [62] Glikson M, Taylor G H. Cyanobacterial mats: Major contributors to the organic matter in Toolebuc Formation oil shales[C]//Gravestock D I, Moore P S, Pitt G M, eds. Contributions to the Geology and Hydrocarbon Potential of the Eromanga Basin, Vol. 12. Geological Society of Australia Special Publication, 1986: 273-286.
- [63] Glikson M, Gibson D L, Philp R P. Organic-matter in Australian Cambrian oil shales and other lower Paleozoic shales[J]. *Chemical Geology*, 1985, 51(3/4): 175-191.
- [64] Glikson M, Taylor D. Nature of organic matter in the Early Proterozoic, earliest life forms and metal associations[C]//Glikson M, Mastalerz M, eds. Organic Matter and Mineralisation: Thermal Alternation, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [65] Arouri K, Greenwood P F, Walter M R. A possible chlorophycean affinity of some neoproterozoic acritarchs[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(10): 1 323-1 337.
- [66] Moreau J W, Sharp T G. A transmission electron study of silica and kerogen biosignatures in ~1.9 Ga gunflint microfossils[J]. *Astrobiology*, 2004, 4(2): 196-210.
- [67] Mastalerz M, Glikson M. In-situ analysis of solid bitumen in coal: Examples from the Bowen basin and the Illinois basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2000, 42(2/3): 207-220.
- [68] Sharma A, Kyotani T, Tomita A. Direct observation of layered structure of coals by a transmission electron microscope[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(2): 515-516.
- [69] Sharma A, Kyotani T, Tomita A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1 219-1 225.
- [70] Yumura M, Ohshima S, Kuriki S. Atomic force microscopy observations of coals[C]//Proceedings of International Conference on Coal Science 1, 1993: 394-397.
- [71] Yang Qi, Pan Zhigui, Yang Dazhen, *et al.* Study of coal structure using STM and AFM[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39(7): 633-635. [杨起, 潘治贵, 汤达祯, 等. 煤结构的 STM 和 AFM 研究[J]. 科学通报, 1994, 39(7): 633-635.]
- [72] Liao Libing, Ma Zhesheng, Shi Nicheng, *et al.* A new approach to coal structure research—STM and AFM[J]. *Geological Laboratory*, 1995, 11(1): 44-46. [廖立兵, 马哲生, 施倪承, 等. 煤结构研究的一种新手段——扫描隧道显微镜和原子力显微镜[J]. 地质实验室, 1995, 11(1): 44-46.]
- [73] Lawrie G A, Gentle I R, Fong C, *et al.* Atomic force microscopy studies of Bowen basin coal macerals[J]. *Fuel*, 1997, 76(14/15): 1 519-1 526.
- [74] Cohen A D, Bailey A M, Myrick M L, *et al.* Applications of atomic force microscopy to study of artificially coalified peats[J]. *The Society for Organic Petrology*, 1998, 15: 23-26.
- [75] Bruening F A, Cohen A D. Measuring surface properties and oxidation of coal macerals using the atomic force microscope[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 63(3/4): 195-204.
- [76] Golubev Y A, Kovaleva O V, Philippov V N. The characteristic of the superstructural organizations of natural solid bitumens with AFM[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2003, 9(S03): 306-307.
- [77] Golubev Y A, Kovaleva O V, Yushkin N P. Observations and morphological analysis of supermolecular structure, of natural bitumens by atomic force microscopy[J]. *Fuel*, 2008, 87(1): 32-38.
- [78] Wang Xiaogang, Mou Guodong, Li Xiaochi, *et al.* Gangue nanostructure and effect of the structure on synthesizing SiC[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(4): 715-719. [王晓刚, 牟国栋, 李晓池, 等. 煤矸石的纳米结构及其对合成 SiC 的影响[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 715-719.]
- [79] Wang Yunhe, Liang Dong, Xiao Shuheng, *et al.* Experiment observation of coal surface structure in mesoscopic scale by Atomic Force Microscope(AFM)[J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology*, 2006, 16(5): 272-275. [王云鹤, 梁栋, 肖淑衡, 等. 煤表面结构介观表象的原子力显微镜观测[J]. 黑龙江科技学院学报, 2006, 16(5): 272-275.]
- [80] Yang Hongguo, Chang Yingmei, Fan Lijuan, *et al.* The application of AFM in study on microstructure of coal[J]. *Electronic Instrumentation Customer*, 2006, 13(5): 135-136. [杨红果, 常迎梅, 范丽娟, 等. AFM 在煤体微结构研究中的应用[J]. 仪器仪表用户, 2006, 13(5): 135-136.]
- [81] Ouyang Jianfei, Fan Lijuan, Yang Hongguo, *et al.* The nanostructure studying method of the outburst coal[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2006, 27(z1): 22-25. [欧阳健飞, 范丽娟, 杨红果, 等. 瓦斯突出煤体的纳米结构研究方法[J]. 计量学报, 2006, 27(z1): 22-25.]
- [82] Liu J X, Jiang X M, Huang X Y, *et al.* Morphological characterization of super fine pulverized coal particle. Part 2. AFM investigation of single coal particle[J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3 884-3 891.

- [83] Hirsch P B. X-ray scattering from coals [J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A (Mathematical and Physical Sciences)*, 1954, 226(1 165): 143-169.
- [84] Tao Zhu. Coal Chemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry-Press, 1984. [陶著. 煤化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.]
- [85] Zhang Daijun, Xian Xuefu. A research of the structure of macromolecule in coal by X-ray [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1990, 11(8): 912-914. [张代钧, 鲜学福. 用 X 射线研究煤中大分子的结构 [J]. 高等学校化学学报, 1990, 11(8): 912-914.]
- [86] Zhang Daijun, Xian Xuefu. A study of the stacking structure of coal macromolecules [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1992, 15(3): 56-61. [张代钧, 鲜学福. 煤大分子堆垛结构的研究 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 1992, 15(3): 56-61.]
- [87] Grigoriev H. Diffraction studies of coal structure [J]. *Fuel*, 1990, 69(7): 840-845.
- [88] Vandenbroucke M, Largeau C. Kerogen origin, evolution and structure [J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(5): 719-833.
- [89] Zeng Fangui, Xie Kechang. Theoretical system and methodology of coal structural chemistry [J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(4): 443-447. [曾凡桂, 谢克昌. 煤结构化学的理论体系与方法论 [J]. 煤炭学报, 2004, 29(4): 443-447.]
- [90] Endo M, Kim Y A, Ezaka M, et al. Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type carbon nanofibers [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 723-726.
- [91] Sisk C, Diaz E, Walls J, et al. 3D visualization and classification of pore structure and pore filling in gas shale [C] // SPE Annual Technical Conference and Exhibition Florence, Italy, 2010: 1-4.
- [92] Donnet J B, Custodero E. Ordered structures observed by scanning tunneling microscopy at atomic scale on carbon-black surfaces [J]. *Carbon*, 1992, 30(5): 813-815.
- [93] Economy J, Daley M, Hippo E J, et al. Elucidating the pore structure of activated carbon-fibers through direct imaging using Scanning-Tunneling-Microscopy (STM) [J]. *Carbon*, 1995, 33(3): 344-345.
- [94] Sattler K. Scanning-tunneling-microscopy of carbon nanotubes and nanocones [J]. *Carbon*, 1995, 33(7): 915-920.
- [95] Baker A A, Helbert W, Sugiyama J, et al. New insight into cellulose structure by atomic force microscopy shows the i-alpha crystal phase at near-atomic resolution [J]. *Biophysical Journal*, 2000, 79(2): 1 139-1 145.
- [96] Lower S K, Tadanier C J, Hochella M F. Measuring interfacial and adhesion forces between bacteria and mineral surfaces with biological force microscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(18): 3 133-3 139.
- [97] Lower S K, Hochella M F, Beveridge T J. Bacterial recognition of mineral surfaces: Nanoscale interactions between *shewanella* and alpha-FeOOH [J]. *Science*, 2001, 292(5 520): 1 360-1 363.
- [98] Woodside M T, Mceuen P L. Scanned probe imaging of single-electron charge states in nanotube quantum dots [J]. *Science*, 2002, 296(5 570): 1 098-1 101.
- [99] Fan C F, Teng H H. Surface behavior of gypsum during dissolution [J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(3/4): 242-253.
- [100] Vavouraki A I, Putnis C V, Putnis A, et al. An atomic force microscopy study of the growth of calcite in the presence of sodium sulfate [J]. *Chemical Geology*, 2008, 253(3/4): 243-251.
- [101] Can M F, Cinar M, Benli B, et al. Determining the fiber size of nano structured sepiolite using Atomic Force Microscopy (AFM) [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3/4): 217-222.
- [102] Li Lixin, Wang Xu, Zhang Xinyu, et al. Folding characteristics of graphite layers studied by atomic force microscopy [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, 21(3): 287-290. [李立新, 王煦, 张新宇, 等. 石墨层折叠特性的原子力显微镜研究 [J]. 材料研究学报, 2007, 21(3): 287-290.]
- [103] Iino M, Takanohashi T, Ohsuga H, et al. Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature: Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent [J]. *Fuel*, 1988, 67(12): 1 639-1 647.
- [104] Dyrkacz G. The nature of the binary solvent N-methylpyrrolidone/carbon disulfide [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(4): 918-929.
- [105] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes [J]. *Science*, 1996, 273(5 274): 483-487.
- [106] Wilson H M, Almond J E. New euthycarcinoids and an enigmatic arthropod from the British coal measures [J]. *Palaeontology*, 2001, 44(Part 1): 143-156.
- [107] Barnakov A N, Barnakova L A, Hazelbauer G L. Allosteric enhancement of adaptational demethylation by a carboxyl-terminal sequence on chemoreceptors [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277(44): 42 151-42 156.
- [108] Xie Kechang. Systematical understanding and research on coal structure and reactivity: The structure aspects [J]. *Coal Conversion*, 1992, 15(1): 24-30. [谢克昌. 煤结构和反应性的多方位认识和研究——I. 煤的结构 [J]. 煤炭转化, 1992, 15(1): 24-30.]
- [109] Xodot B B. Coal and Gas Outburst [M]. Song Shizhao, Wang Youan, translated. Beijing: China Industry Press, 1966. [Xodot B B 著. 煤与瓦斯突出 [M]. 宋世钊, 王佑安译. 北京: 中国工业出版社, 1966.]
- [110] Gan H, Walker P L, Nandi S P. Nature of porosity in American coals [J]. *Fuel*, 1972, 51(4): 272-277.
- [111] Zhang Hui. Genetical types of pores in coal reservoir and its research significance [J]. *Journal of China Coal Society*, 2001, 26(1): 40-44. [张慧. 煤孔隙的成因类型及其研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 26(1): 40-44.]
- [112] Hao Qi. On morphological character and origin of micropores in coal [J]. *Journal of China Coal Society*, 1987, 12(4): 51-56. [郝琦. 煤的显微孔隙形态特征及其成因探讨 [J]. 煤炭学报, 1987, 12(4): 51-56.]

- [113] Wu Jun, Jin Kuili, Tong Youde, *et al.* Theory of coal pores and its application in evaluation of gas outburst proneness and gas drainage[J]. *Journal of China Coal Society*, 1991, 16(3): 86-95. [吴俊, 金奎励, 童有德, 等. 煤孔隙理论及在瓦斯突出和抽放评价中的应用[J]. *煤炭学报*, 1991, 16(3): 86-95.]
- [114] Su Xianbo. Pore characteristic of coalbed methane reservoir [J]. *Journal of Jiaozuo Institute of technology*, 1998, 17(1): 9-14. [苏现波. 煤层气储集层的孔隙特征[J]. *焦作工学院学报*, 1998, 17(1): 9-14.]
- [115] Lu X C, Li F C, Watson A T. Adsorption measurements in Devonian shales[J]. *Fuel*, 1995, 74(4): 599-603.
- [116] Ross D, Bustin R M. Sediment geochemistry of the lower Jurassic Gordondale member, northeastern British Columbia [J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2006, 54(4): 337-365.
- [117] Ross D, Bustin R M. Impact of mass balance calculations on adsorption capacities in microporous shale gas reservoirs [J]. *Fuel*, 2007, 86(17/18): 2 696-2 706.
- [118] Hickey J J, Henk B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett Shale, Mitchell 2 T. P. Sims well, Wise country, Texas[J]. *AAPG Bulletin*, 2007, 91(4): 437-443.
- [119] Chalmers G, Bustin R M. Lower Cretaceous gas shales in north-eastern British Columbia, Part I: Geological controls on methane sorption capacity[J]. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 2008, 56(1): 1-21.
- [120] Chalmers G, Bustin R M. On the effects of petrographic composition on coalbed methane sorption[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 69(4): 288-304.
- [121] Zhang Hui. SEM Research of Coal in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003. [张慧. 中国煤的扫描电子显微镜研究[M]. 北京: 地质出版社, 2003.]
- [122] Zhu Chuanfeng, Wang Chen. Application Advances in Scanning probe Microscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. [朱传凤, 王琛. 扫描探针显微技术应用进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.]
- [123] Benitez J J, Matas A J, Heredia A. Molecular characterization of the plant biopolyester cutin by AFM and spectroscopic techniques[J]. *Journal of Structural Biology*, 2004, 147(2): 179-184.
- [124] Chang Yingmei, Yang Hongguo, Ma Tengwu, *et al.* Study of the coal micro-structure based on AFM[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006, (6): 71-72. [常迎梅, 杨红果, 马腾武, 等. 基于 AFM 的煤体微结构研究[J]. *现代科学仪器*, 2006, (6): 71-72.]
- [125] Zeszotarski J C, Chromik R R, Vinci R P, *et al.* Imaging and mechanical property measurements of kerogen via nanoindentation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4 113-4 119.
- [126] Kempe A, Schopf J W, Altermann W, *et al.* Atomic force microscopy of Precambrian microscopic fossils[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, 99(14): 9 117-9 120.
- [127] Hirono T, Lin W, Nakashima S. Pore space visualization of rocks using an atomic force microscope[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2006, 43(2): 317-320.
- [128] Yao S P, Jiao K, Zhang K, *et al.* An atomic force microscopy study of coal nanopore structure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(25): 2 706-2 712.
- [129] Stoeckli F, Hugi-cleary D, Centeno T A. The characterisation of solids by adsorption and immersion techniques and by AFM/STM[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(9): 1 177-1 185.
- [130] Balabin R M, Syunyaev R Z, Schmid T, *et al.* Asphaltene adsorption onto an iron surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 189-196.
- [131] Wu Jun. The Theories and Applications of Coal-generated Hydrocarbon in China[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 1994. [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.]
- [132] Chikatamarla L, Bustin R M. Sequestration potential of acid gases in Western Canadian coals[C]//Proceedings of the 2003 international coalbed symposium, 16, 2003.
- [133] Harpalani S, Prusty B K, Dutta P. Methane/CO₂ sorption modeling for coalbed methane production and CO₂ sequestration [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(4): 1 591-1 599.
- [134] Feng Qiyang, Zhou Lai, Chen Zhongwei, *et al.* Numerical simulation of coupled binary gas-solid interaction during carbon dioxide sequestration in a coal bed[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2009, 15(1): 63-68. [冯启言, 周来, 陈中伟, 等. 煤层处置 CO₂ 的二元气-固耦合数值模拟[J]. *高校地质学报*, 2009, 15(1): 63-68.]
- [135] Marzec A. Towards an understanding of the coal structure: A review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2002, (77/78): 25-32.

Advances in Research of Coal and Kerogen Nanostructure

Yao Suping, Jiao Kun, Li Miaochun, Wu Hao

(School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The research of structure of coal and kerogen is enhanced by innovation of technology and methodology. From early chemical depolymerization to physical method and then to computer aided molecular modeling, many structural models of coal and kerogen are built up. However, no structural model is widely accepted as the heterogeneity and structural complexity of coal and kerogen enhance the difficulty to illustrate their physical and chemical structure. Nanotechnology greatly promotes the research and knowledge of structure of coal and kerogen. Atomic Force Microscopy (AFM) is a representative example. As result of real-time, real-space, in-situ imaging and ability to partly observe surface structure of single molecular layer, AFM can directly observe the morphology and position of surface defect, surface reconstruction and surface adsorbate and even dynamic process such as surface diffusion. AFM surpasses conventional 2D plane imaging and provides 3D dynamic images and quantitative information. Realizing atomic level resolution and revealing the morphology, size, structure and spatial arrangement of molecular aggregates and nanopores of coal and kerogen, nanotechnology shows great potential in structural research of coal and kerogen. Nanotechnology provides new approaches for basic research of coal and kerogen and supports exploration and exploitation of unconventional oil and gas and research of coal secondary transformation with scientific evidence.

Key words: Coal; Kerogen; Nanostructure; Characterization technology.

欧空局新一代气象卫星

2012 年 3 月欧空局 (ESA) 与 Thales Alenia Space 公司签订了第三代气象卫星 (Meteosat Third Generation, MTG) 开发合同。合同签署后, 欧洲气象卫星将于 2017 年亮相。尽管第三代气象卫星将与现存系列保持充分的连续性, 仍然在之前的基础上做了显著改善。

在第二代气象卫星的基础上, MTG 是欧洲气象卫星组织 (Eumetsat) 和 ESA 的持续合作, 这将确保高分辨率气象数据的连续性。

Eumetsat 和 ESA 在气象任务上的合作是一个成功的典范, 从 1977 年制造的第一个气象卫星开始, 并一直到今天第二代气象卫星和极轨 MetOp 系列。

新气象卫星系列将包括 6 颗卫星: 4 颗 MTG-I 图像卫星和 2 颗 MTG-S 探空卫星。前 2 颗图像卫星预定于 2017 年底至 2019 年中推出。这 2 颗卫星将被定位在赤道上空的地球静止同步轨道上, 位置在经度 $10^{\circ}\text{E} \sim 10^{\circ}\text{W}$ 之间。除了灵活的成像仪具有先进的成像能力, 卫星还将提供全新的红外探测能力和全球闪电成像能力, 这将提供强烈风暴的早期预警。MTG-S 将搭载 4 个有效载荷, 开展全球环境与安全监测。这种先进的有效载荷将分析大气化学、识别痕量气体 (如臭氧和二氧化氮) 的浓度。MTG 还将对全球搜索和救援监测提供连续支持, 同时也支持先进的数据收集系统。

ESA 总干事 Jean Jacques Dordain 强调, 新一代气象卫星得益于 Eumetsat 和 ESA 间 25 年的合作, 现在欧洲可提供最先进的全球气象监测, 今后仍将如此。ESA 地球观测计划主任 Volker Liebig, 预计新卫星在性能上将有显著改善。MTG 合同的工业价值超过 12.5 亿欧元。

合同由 ESA 的 Mr. Liebig 和 TAS 公司的 Sez nec 签订。TAS 领导着现在正在建设 MTG 的工业财团。TAS 公司不仅是该项目的主承包商, 还负责 MTG 成像卫星的制造, 包括主有效载荷和灵活组合成像仪。布莱梅的 OHB 公司负责 MTG-S 卫星, 提供总卫星平台, 并由 Astrium 公司提供系统架构。在 MTG-S 上运行的最先进红外探测仪器, 将由 Kayser Threde 开发。

原文题目: A new generation of meteorological satellites

来源: http://www.esa.int/esaCP/SEMTPKV0ZG_index_0.html

(宁宝英 编译)