

河南省平顶山—荃巩煤田不同变质程度煤的煤岩学特征

唐 亚 兰

(北京钢铁学院采矿系)

内容提要: 对不同变质程度的煤进行了手标本和显微镜下研究、物理性质测定、化学成分分析以及X射线、红外光谱和顺磁共振分析。阐明了煤化过程中不同变质程度煤所表现出的一系列特征,探讨了其中的变化规律,确定出煤化过程是不可逆的渐变过程,是非芳环结构不断破坏,芳环结构不断耦合的过程。内部结构的变化使煤的物理化学性质和岩石学特征发生相应的变化,并伴随围岩粘土矿物组合和含量的变化。

主题词: 煤 煤化作用 煤级 煤变质

河南省西部的平顶山煤田、禹县煤田、新密煤田和荃巩煤田为南北向分布的石炭—二叠系煤田。作者利用近100个点的反射率值确定出煤的变质程度由南向北增高,呈带状分布(图1)。南部的平顶山煤田分布

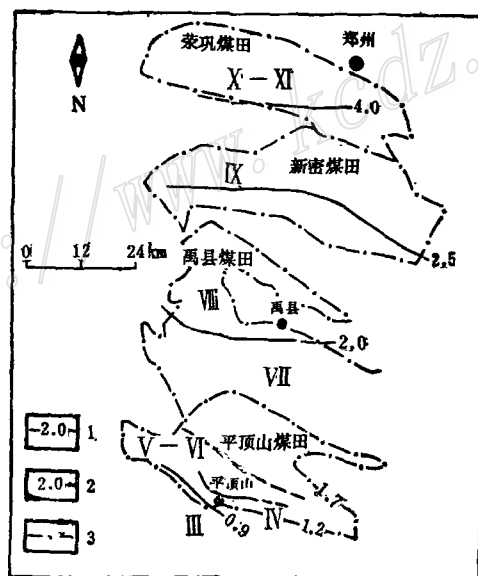


图 1 平顶山—荃巩煤田煤级分布图

1—山西组 II₁ 煤反射率值等值线; 2—推测山西组 II₁ 煤反射率值等值线; 3—煤田边界线; III—肥气煤; IV—肥煤; V—VI—焦煤; VII—瘦煤; VIII—贫煤; IX—低级无烟煤; X—XI—中、高级无烟煤

Fig. 1. Distribution of coal rank in Pingdingshan-Xingong coalfield.

1. Isoreflexance line of coal seam II₁ in Shanxi Formation; 2. Inferred isoreflexance line of coal seam II₁ in Shanxi Formation; 3. Boundary of coalfield; III. Fat gas coal; IV. Fat coal; V—VI. Coking coal; IV. Lean coal; VII. Meager coal; IX. Lowrank anthracite; X—XI. Medium—high rank anthracite.

有肥气煤带、肥煤带、焦煤带、瘦煤带；向北至禹县煤田由瘦煤带渐变为贫煤带；到新密煤田，煤由贫煤带过渡到低级无烟煤（反射率值2.50—4.00%）带；北部荏巩煤田，煤又从低级无烟煤带增为中级无烟煤（反射率值为4.00—6.00%的煤）带。

笔者利用各种分析手段对不同变质程度的煤进行了研究，探讨了其中的变化规律；确定出煤化过程是不可逆的渐变过程，随着由低煤级向高煤级发展，煤的物理性质、化学性质、内部结构特点以及围岩粘土矿物特征均表现出相应的变化（图2）。研究所采用的各项指标除煤的反射率、双反射、纯煤密度及化学成分是综合不同煤层分析测试结果外，其它指标均根据山西组Ⅱ煤。

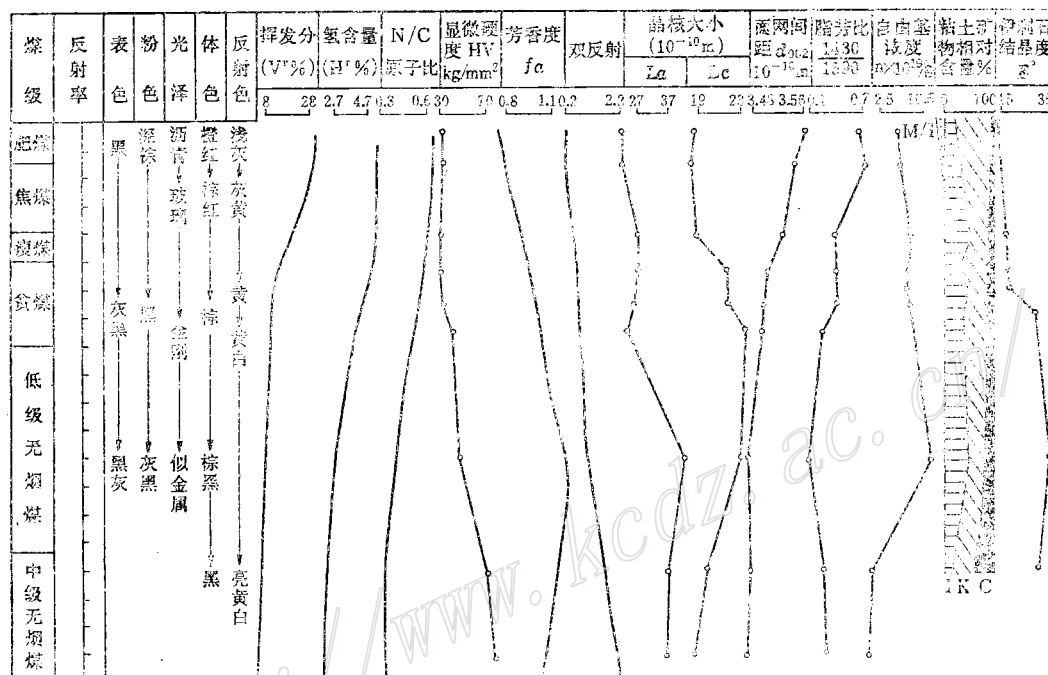


图2 煤化过程中煤性质及围岩粘土矿物的变化

I—伊利石；K—高岭石；C—绿泥石；M/I—蒙脱石-伊利石混层矿物

Fig. 2. Variations in coal properties and clay minerals in country rocks during coalification.

I. Illite; K. Kaolinite; C. Chlorite; M/I. Montmorillonite-illite interstratified mineral.

一、宏观煤岩学特征

宏观煤岩学研究表明：随着煤级增高，由肥煤变成无烟煤，煤的表色变浅，由黑→黑灰；由肥煤至贫煤，煤的粉色变深，由深棕→黑，而在无烟煤阶段略有变浅，呈灰黑色；光泽变强，由沥青光泽→玻璃光泽→似金属光泽；在肥煤与焦煤阶段，煤的脆性大，裂隙多，但硬度较小，阶梯状断口发育，镜煤与丝炭条带均清晰可辨；而到贫煤阶段，煤的硬度变大，断口呈参差状，镜煤条带仅勉强可辨；至高级无烟煤（反射率大于6.00%）阶段，煤的硬度更大，为贝壳状和棱角状断口，尽管仍显示出条带状构造，但宏观煤岩组分已很难分辨。

二、微观煤岩学特征

在透射单偏光下，随着煤级由肥煤向无烟煤递增，镜质组体色变深，由橙红色→棕色→黑色；壳质组

仅在肥煤与焦煤阶段出现,其体色亦随煤级增高而变深,在肥煤阶段为桔黄色—桔红色,至焦煤阶段变为橙红色。在透射正交光下,不同煤级均具有消光现象,中级无烟煤的透光率最低,消光现象仅在薄片较薄部位才能看到,而不同煤级的干涉色则为较深的体色所掩盖。在反射单偏光下,随煤级递增,镜质组的反射色变浅,由浅灰色→亮黄白色,壳质组反射色亦变浅,在肥煤阶段为黑灰色,至焦煤阶段变为灰黄色。在反射正交光下,肥煤与焦煤近于全消光,随煤级进一步增高,则出现明显的四次消光现象。镜质组偏光色由深变浅,由黑色→棕色。

薄片与光片鉴定还表明,随着煤级增高,煤的显微组分及显微结构可分辨程度降低。在肥煤阶段,煤的各显微组分(镜质组、丝质组、壳质组)及显微结构均清晰可辨,且组分间界线明显;在焦煤阶段,尽管各显微组分仍能分辨,但组分间界线已不如肥煤阶段明显,显微结构也不如肥煤阶段清楚;贫煤阶段则只能区分出镜质组与丝质组,组分间界线只在两者之间能够看出,显微结构仅在丝质组中可以分辨;到无烟煤阶段,组分更趋均一,两种组分间的界线已不复存在,仅个别丝质组在反射光下依其保留的胞腔结构可以分辨。

三、其它物理性质

伴随煤化过程中煤岩特征的显著变化,煤的其它物理性质也出现相应的变化。随着煤级增高,最大反射率从0.876%增高到6.156%;双反射值由肥煤阶段到中级无烟煤阶段自<0.2%增至>2%。从肥气煤到贫煤阶段,显微硬度值变化不很明显,均在30kg/mm²左右,而在无烟煤阶段,明显增高,由≤40kg/mm²增到>80kg/mm²。此外,随着煤级增高,由贫煤变成无烟煤,其纯煤密度也明显增高,由1.36g/cm³增至1.67g/cm³。

四、化学成分特征

随着煤级增高,煤的化学成分亦发生一系列的变化。例如,挥发分在肥气煤与肥煤阶段多>30%,而在中级无烟煤阶段则≤5%;氢含量由肥气煤与肥煤阶段至中级无烟煤阶段由≥4.94%降至≤2.72%;氢/碳原子比随煤级增高具有明显降低趋势,由肥气煤与肥煤阶段至中级无烟煤阶段由>0.67降至≤0.33。随煤级增高,芳香度(f_a)①总的趋势为增高,由肥气煤与肥煤阶段的0.7增至低级无烟煤阶段的1.2左右。其后随煤级进一步增高,到中级无烟煤阶段,芳香度略有降低,由1.2降至1.0。

五、内部结构的谱学特征

迄今为止,关于煤的内部结构还没有一个完全而统一的看法。但一般认为,煤是一类复杂的有机化合物,由链烃(脂肪烃)、环烃(脂环烃和芳香烃)和它们的衍生物以及杂环化合物组成。在低变质煤中,脂肪族化合物、脂环族化合物和杂环化合物含量相对较多,芳香族化合物含量相对较少,结构呈无定向排列。随着煤的变质程度增高,煤的成分和结构发生变化,脂肪族化合物、脂环族化合物和杂环化合物含量减少,芳香族化合物含量增多,并且结构排列渐趋定向化,至无烟煤阶段,则主要由稠环芳烃所组成。变质程度继续增高,则出现类石墨结构。整个变质过程可视为煤由无定向非晶质二维结构向晶质三维结构转变的芳香化—石墨化过程。基于上述认识,为探讨煤在变质过程中内部结构的变化特点,利用X射线衍射、红外光谱及顺磁共振方法对不同变质程度的煤进行了研究。

1. X射线衍射特征

煤X射线衍射曲线中衍射峰的形态可以确定其分子间规则排列及晶化的程度,峰的强度可以确定煤中脂环结构成分和芳环结构成分的相对含量,峰的位置可以确定芳环层的面网间距,而利用Scherrer方程则可以计算出煤晶核(许多苯环稠合成大分子芳环层,各芳环层之间的紧密定向排列而构成煤晶核)的大小。

① $f_a = 1200(100 - V^*)/1240C^*$, 其中 V^* 为挥发分含量, C^* 为碳元素含量

图3为不同变质程度煤的X射线衍射曲线,可以看出,在低中变质的肥煤和焦煤阶段,衍射曲线的(101)峰不甚明显,(002)峰强度低,峰型宽而缓,随着煤级增高,(101)峰渐趋明显,(002)峰强度增大,峰型变得窄而锐。这表明,在低中变质煤中尚存在着稠合度很差的有机质分子,由于脂肪族和脂环族化合物——特别是具有支链的这类化合物的大量存在,煤的分子中碳原子无规则定向排列,晶化程度低,而自瘦煤阶段开始的迅速脱挥发分作用,使脂肪族化合物、脂环族化合物以及这些化合物的支链减少,导致组成有机质的大多数碳原子重新规则定向排列,堆砌成为稠合度更大的芳环结构,晶化程度增加,但一直到无烟煤,仍不具备类石墨的三维结构的衍射特点。

利用代表芳环结构的(002)衍射峰及代表脂环结构的衍射峰(在衍射曲线图中为(002)峰低角度方向上出现的不对称弥散低峰)的相对强度确定的相对脂芳比,随煤级增高而降低,由肥煤阶段的0.74降至中级无烟煤阶段的0.24,其后又略有上升而达0.28。

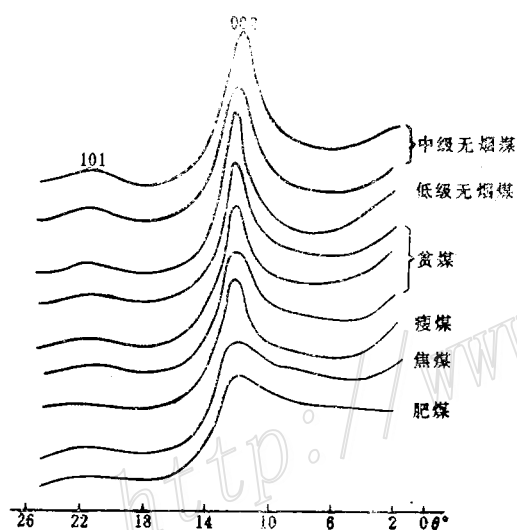


图3 平顶山—荃巩煤田不同变质程度煤的X射线衍射曲线

Fig.3. X-ray diffraction patterns of various ranks of coals in the Pingdingshan-Xingong coalfield.

伴随煤变质程度增高,(002)衍射峰的峰位向高角度方向偏移,煤的芳环层面网间距缩小,由肥煤阶段的 $3.570 \times 10^{-10}\text{m}$ 变为中级无烟煤阶段的 $3.474 \times 10^{-10}\text{m}$,而向石墨的 $3.35 \times 10^{-10}\text{m}$ 趋近。

从计算结果还可看出,表征煤晶核大小的 L_a 、 L_c 指标,随煤级增高,在低级无烟煤以前逐渐增大,而在低级无烟煤以后又逐渐减小。这一现象和河北峰峰煤田煤的X射线衍射分析结果相似^[1]。

2. 红外光谱特征

有机物的红外光谱可以反映其分子结构特点,不同基团的存在通过其不同的特征振动频率表现出来,而各基团的相对含量则可以通过其光密度得到反映。

对不同变质程度煤的红外光谱分析(图4)表明,随着煤级增高,煤的成分趋于单一,其特征振动频

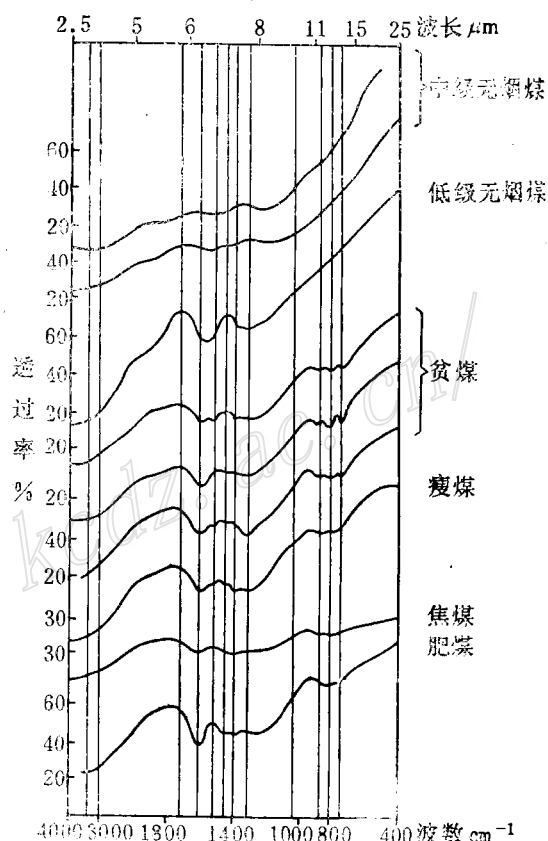


图4 平顶山—荃巩煤田不同变质程度煤的红外光谱曲线图

Fig.4. Infrared spectra of various ranks of coals in the Pingdingshan-Xingong coalfield.

率(吸收峰)的数目减少,至中级无烟煤阶段,由于支链大多断裂,各基团的吸收均不明显,出现了高的吸收背景,表现为向石墨(图5)过渡的特点。从表1中还可看出,表征煤芳烃与稠合芳烃中骨架振动的 1590cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)及 860cm^{-1} 、 802cm^{-1} 、 745cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$)吸收峰是不同级煤谱线的共同特征,说明不同级煤均含有芳烃结构;而 1590cm^{-1} 吸收峰向低波数方向迁移,由肥煤的 1590cm^{-1} 降至中级无烟煤的 1555cm^{-1} 的

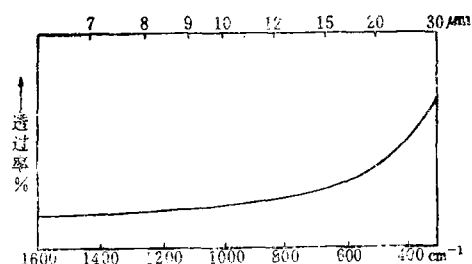


图5 石墨的红外光谱图

(据彭文忠等,1982)

Fig. 5. Infrared spectra of graphite.

现象则进一步表明,随煤级增高芳烃的稠合程度不断增加。在低级无烟煤以前,各级煤中均有含氧官能团的特征振动出现。如在肥煤与焦煤阶段,含羰基($\text{C}=\text{O}$, 1710cm^{-1});在贫煤阶段以前,具有羟基($-\text{OH}$, 3360cm^{-1}),在瘦煤与低级无烟煤之间,具有醚键($\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 1020cm^{-1} , 1310cm^{-1});而在低级无烟煤以后,上述振动则多不出现。代表脂肪烃与脂环烃基团中甲基(CH_3)、亚甲基(CH_2)的 3000cm^{-1} 、 2890cm^{-1} 、 1430cm^{-1} 、 1380cm^{-1} 吸收峰也具有同样的变化趋势,从肥煤至中级无烟煤,先后逐渐减弱或消失。

表1 平顶山—荃巩煤田不同变质程度煤的红外光谱特征
Table 1. Characteristic infrared vibrational frequency of various ranks of coals in the Pingdingshan—Xingong coalfield

样品号	煤 级	特 征 振 动 频 率 (cm ⁻¹)										光 密 度 之 比									
												光密度					光 密 度 之 比				
1430																					
1590																					
860																					
810																					
740																					
平井17	肥 煤	3360	3000	2880	1430	1379	1710			1590	860	802	745	19	0.68	1.89	1.59	1.41			
平井2	焦 煤	3350	3000	2890	1430	1380	1720			1590	860	800	740	9	0.77	1.89	1.72	1.49			
H31	瘦 煤	3350	3000	2870	1430	1379		1310		1585	1510	865	805	745	8	0.38	0.80	0.64	0.53		
禹井1	贫 煤	3370	3000	2890	1430	1380		1305	1020	1585	1515	865	805	750	8	0.40	0.84	0.64	0.55		
禹井19					1430	1380		1310	1025	1590	1510	865	810	750	6	0.40	0.56	0.46	0.34		
新井11					1430	1379		1305	1030	1580	1510	865	805	745	3.5	0.23	0.43	0.29	0.23		
新井14	低级无烟煤				1420	1379		1300		1570	1510	860	805	745	3	0.11	—	—	—		
荣井6	中 级 无烟煤				1430	1369				1559		866	810	745	1.5	0.27	—	—	—		
荣井2					1430					1555		865	805		2	0.31	—	—	—		
		主要发生在芳环侧链上和脂肪族、脂环族化合物中										发生在含氧化合物中					发生在芳烃和稠合芳烃的环上				
		成键的OH伸缩振动 CH ₃ 中C-H的伸缩振动及对称弯曲振动 脂肪族或脂环族中的CH ₂ 和CH ₃ 的伸缩振动及不对称弯曲振动 邻接C=O和CH ₂ 中的C-H的不对称弯曲振动 CH ₃ 和CH ₂ 的对称弯曲振动 羰基等的C=O伸缩振动 酚、醇、醚等的C-O、C-O-C伸缩振动 C=C伸缩振动 C-H面外弯曲振动										具1—2个相邻氢原子 具2—3个相邻氢原子 具4—5个相邻氢原子									

此外,对某些特征振动频率的光密度^①及其比值的分析发现,随煤级增高,1430 cm^{-1} 峰的光密度有规律地递减,而1430/1590、1430/860、1430/810、1430/740光密度之比(脂芳比)则随变质程度增高,在低级无烟煤以前有规律地递减,反映出随变质程度增高,脂肪烃及脂环烃的减少以及芳烃的富集。而在低级无烟煤以后,唯一能求出的1430/1590光密度之比却有所增加。

3. 顺磁共振特征

煤中由于自由基的存在而产生电子顺磁共振现象。通过对不同变质程度煤的顺磁共振一次微分信号的测定,并以相同条件下测定的DPPH(二苯基间三硝基苯肼)为标准,计算了其自由基浓度。结果表明,自由基浓度随反射率值作规律变化。总的趋势为,首先,自由基浓度随反射率值的增高而增高,在肥煤至低级无烟煤阶段由 R_{max} 为1.039%时的 $5.80 \times 10^{19}/\text{g}$ 增到 R_{max} 为3.338%时的 $11.1 \times 10^{19}/\text{g}$;而后,随反射率值进一步增高,自由基浓度降低,在反射率增加至中级无烟煤阶段的4.95%时,自由基浓度却急剧下降,仅为 $0.52 \times 10^{19}/\text{g}$ 。这种变化特点与山西石炭一二叠纪煤的顺磁共振研究结果相似^[2]。

Retcofsky等^[4](1967)认为,煤中碳原子的自由电子与由共振所稳定的离域 π 键有关。因此,产生顺磁共振的电子自旋是不成对的 π 电子自旋。事实上,在稠合芳环系统中,具有很多不成对的 π 电子。因此顺磁中心的自由基浓度与芳环的稠合程度有关。随着煤级增高,芳环稠合程度增加,形成新的顺磁中心,自由基浓度即随之增加。煤级增高到一定程度,自旋中心浓度最大时,自由基浓度亦达最大值。但当煤级继续增高,带自由基的稠合芳环继续增大,部分电子可能进入导带,使形成自由基的不成对电子成对,从而导致自由基浓度的降低。

六、围岩粘土矿物特征

对不同变质程度山西组II₁煤顶底板的泥质岩石中小于2 μm 的悬浮颗粒,在除去有机质以后进行了X射线衍射分析,确定出它们的粘土矿物组合及其相对含量。总的看来,II₁煤围岩中的粘土矿物绝大多数为高岭石-伊利石-绿泥石组合,仅在肥煤带的围岩中具有少量(<5%)含蒙脱石为30—40%的蒙脱石-伊利石混层矿物(图2)。

粘土矿物定量分析结果表明,高岭石和伊利石含量的变化无一定规律,但绿泥石的含量却具有随煤级增高而增高的趋势,由肥煤阶段至中级无烟煤阶段由<5%增到>37%。以展势(E°)^[3]确定的伊利石结晶度随着变质程度的增高也明显增加, E° 由肥煤阶段的36.4降至中级无烟煤阶段的15.6。

综上所述,煤化过程中不同变质程度煤所表现出的一系列特征证明,煤是一类以稠合芳烃为主的复杂有机化合物,煤化过程实质上是一个非芳环结构不断破坏,芳环结构不断稠合的过程,不同变质阶段的煤代表了不同的芳环稠合程度。

在低变质煤的结构中,除了稠合程度很低的,以苯、萘、二氢菲等为基本结构单元的芳香族化合物(3—6个环)以外,还带有多种脂肪族、脂环族及杂环化合物的成分,如含有羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、羰基($>\text{C}=\text{O}$)、甲氧基($-\text{OCH}_3$)以及烷基支链(CH_3 、 CH_2)等。随着煤化作用进行,煤中的脂肪族化合物、脂环族化合物及杂环化合物不断减少,芳香族化合物不断增多。在高变质煤中,煤的结构几乎全部为稠合芳环结构(10—20个环)所取代。正是这种非芳环结构不断破坏及芳环结构不断稠合的过程,使得煤随着煤级从肥煤增至无烟煤,自由基浓度增加,红外光谱中非芳环结构的特征振动大大减少或消失,脂芳比下降,煤晶核增大,芳环层面网间距缩小,挥发分以及氢含量减少,氢/碳原子比减小,芳香度增加。煤的反射率增高还导致镜质组煤的表色和反射色变浅,粉色和体色变深,光泽增强。煤级增高使稠环体系平行层面的排列逐渐紧密和规则化,则引起煤光学异向性增强,双反射增大,显微硬度及纯煤密度增加。

应当指出,在上述各项特征中,反映煤结构特征的自由基浓度、晶核指标和芳香度均有在递增至最大值后下降的趋势,而脂芳比则在递减至最小值后有所上升。

① 按阳垂洲(1981)提供的方法求得

煤随变质程度增高, 围岩粘土矿物中绿泥石含量相对增加, 蒙脱石-伊利石混层为伊利石所取代, 以及伊利石结晶度逐渐增高的特点反映出煤与围岩粘土矿物的同步变化。

本文是在杨起教授、潘治贵老师指导下完成的研究生毕业论文的一部分。工作中曾得到有关矿山和测试单位的大力帮助, 在此一并致谢。

主 要 参 考 文 献

- (1) 翁成敏等 1981 峰峰煤田煤的X射线衍射分析 地球科学 第1期
- (2) 中国科学院地球化学研究所电子顺磁共振实验室 1975 电子顺磁共振法测定煤、沥青、石油和沉积岩分散有机质中自由基含量及其在地质上的意义 地球化学 第1期
- (3) 南京大学地质学系矿物岩石学教研室 1980 粉晶X射线物相分析 地质出版社
- (4) Speight, J. G., 1978, Assessment of structures in coal by spectroscopic techniques. in Clarence karr, Jr., ed., Analytical methods for coal and coal products. Academic press, Vol. 2, pp. 75-101.

PETROLOGICAL CHARACTERISTICS OF COALS IN DIFFERENT METAMORPHIC RANKS IN THE PINGDINGSHAN-XINGONG COALFIELD, HENAN PROVINCE

Tang Yalan

(Mining Department, Beijing University of Iron and Steel Technology, Beijing)

Abstract

The matamorphism of Carboniferous-Permian Pingdingshan, Yuxian, Xinmi and Xingong coalfields shows zoned distribution, i. e., the coal rank grows higher from south to north in order of gas coal, fat coal, coking coal, lean coal, meager coal and anthracite coal. Various experimental tests have been made on coal in different metamorphic ranks, which include hand specimen examination and microscopic study, determination of physical properties, chemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and electron spin resonance. On such a basis, a series of characteristics shown by coal in different metamorphic ranks during the coalification are described with the variation regularities discussed. It is demonstrated that the coalification is an irreversible progressive process in which aromatic compounds are gradually concentrated through the unceasing splitting of other compounds. The variation in internal structures of the coal leads to the corresponding change in physical-chemical properties and petrological characteristics of the coal. With the evolution of coal from low rank to high rank, the free radical concentration becomes higher, the characteristic vibrations of aliphatic structures in infrared spectra are considerably reduced or even disappear, the ratio of aliphatic to aromatic fra-

ction decreases, the coal nuclei grow larger in size, the distance between lamellae of aromatic structures is reduced, the contents of volatile components and hydrogen decrease, the hydrogen/carbon atomic ratio gets lower, and the aromaticity increases. With the increase in reflectivity of coal, the surface color and reflection color of the vitrinite group become lighter, the powder color and transmission color grow darker, and the luster gets intensified. The heightening of coal rank also causes a gradual decrease in the size of coal nuclei and the regularization of the arrangement parallel to the lamellae in the concentrated aromatic clusters, thus resulting in the intensification of anisotropy of coal as well as the increase in the value of $R_{\max}^* - R_{\min}^*$ and the vickers microhardness and density of the vitrinite. In addition, the free radical concentration, the indices of coal nuclei and the aromaticity, which all reflect internal structural characteristics of the coal, tend to decrease after progressively rising to the maximum. In contrast, the ratio of aliphatic to aromatic fractions tends to increase after being gradually reduced to the minimum. With the evolution of coalification, the association and content of clay minerals in country rocks also show corresponding changes

<http://www.kcdz.ac.cn/>