

变形煤镜质组反射率演化的地化机理及其地质意义*

姜 波 秦 勇 (中国矿业大学资源与环境科学学院 徐州 221008)

摘要 通过 X 射线衍射(XRD)、电子顺磁共振(EPR) 和核磁共振(NMR) 等方法深入探讨了高温高压实验和构造煤样的化学结构演化特征, 阐明了变形煤镜质组反射率的变化是其微观化学结构演化的外在反映。变形煤镜质组反射率的演化又受到应力和变形环境等因素的深刻影响, 其真实地记录了构造变形历史中应力作用和应变环境等特征, 是进行煤田构造研究的重要标志物之一。

关键词 变形煤 反射率 化学结构 演化 实验室研究

中国图书资料分类法分类号 P618.1104

作者简介 姜波 男 42岁 博士 教授 构造地质学

1 引言

煤是一种对应力和应变环境特别敏感的特殊岩石, 近年来煤镜质组反射率光性组构在煤田构造应力场和有限应变研究中的应用取得了显著成果^[1~3], 并且煤光性组构随应力—应变环境的规律性变化也逐渐被高温高压实验所证实^[4~8]。但有关变形煤化学结构的研究几乎没有涉及, 对镜质组反射率演化的微观控制机理还知之甚少。本文将通过 X 射线衍射(XRD)、电子顺磁共振(EPR) 和核磁共振(NMR) 等方法对高温高压实验和构造煤样的化学结构演化及其与镜质组反射率的关系进行深入探讨, 以期揭示煤镜质组反射率变化的微观机理, 完善变形煤光性组构在煤田地质中应用的理论和实验基础。

2 变形煤化学结构特征

研究工作中共选择 31 个样品, 其中构造煤样品 24 个, 分别采自福建天湖山地区、湘中地区、河南、山西、京西和徐州地区, 这些样品分别受到不同程度的构造作用和岩浆活动的影响, 发生了不同程度的变形和变质; 高温高压实验样品 10 个及其原始样品 4 个, 分别为峰峰焦煤、焦作无烟煤、淮北瘦煤和阳泉贫煤。高温高压实验过程中, 对同一煤样分别制作 4~5 个子样, 置于不同的温度、围压和应力作用的

应力—应变环境中进行变形实验^[7]。构造煤和实验变形煤的镜质组反射率光性组构、微观构造和超微构造都呈现出较好的演化规律, 并且与应力作用、应变环境、应变速率等密切相关^[7,8]。但是只有通过变形煤化学结构的演化及其与物理变形相互关系的研究, 才能从更深层次上揭示其微观结构演化机理, 尤其是从本质上认识变形煤镜质组反射率光性变异及其与应力—应变的关系, 为煤田构造地质的定量化研究奠定坚定的理论基础。因此本文系统地进行了变形煤的 XRD、EPR 和 NMR 实验研究, 各实验样品的主要化学结构参数如表 1 所示。

3 变形煤 XRD 结构演化特征

煤基本结构单元延展度(L_a)、堆砌度(L_c) 和面网间距(d_{002}) 是标志煤结构及其有序化程度的重要参数。实验样品的 XRD 研究结果表明, 变形煤的 L_a 、 L_c 和 d_{002} 的演化极富规律性, 并且与镜质组最大反射率($R_{o,max}$) 的变化密切相关。

a. 随着镜质组反射率的增高, d_{002} 值逐渐减小, 但构造煤和高温高压实验变形煤都在 $R_{o,max}$ 达到 4% 时, d_{002} 减小的速率明显减缓, 并趋于稳定。构造煤和实验煤 d_{002} 的演化趋势都显示了变形环境、应力作用和变形强度对 d_{002} 值演化的影响。在变形过程中, 应力(尤其是挤压或剪切应力) 作用是导致芳香层片面网间距减小的极为重要的影响因素。

b. 变形煤的 L_a 和 L_c 与正常煤化系列具有类似的演化趋势, 即 L_c 表现出波折状发展、 L_a 呈阶梯

* 国家自然科学基金资助项目(编号:49472125)

式跃升的演化特征。在 $R_{o,\max}$ 4% 左右是煤结构演化的重要转折点, 构造煤的 L_c 总体呈现减小的趋势, 高温高压实验变形煤样品则基本保持稳定。构造煤和实验变形煤 L_a 的演化在 $R_{o,\max}$ 2.5% 以前具有较好的一致性, 均呈缓慢增加。但在 $R_{o,\max}$ 2.5%~5% 之间, 实验系列 L_a 的增加更为显著。在 $R_{o,\max} > 6\%$

阶段, L_a 急剧增大, 两个系列样品具有很好的一致性。

c. d_{002} 、 L_a 和 L_c 的演化与镜质组反射率密切相关, 即反射率的大小在一定程度上反映了变形煤结构参数特征, 这就为我们提供了根据反射率的变化探讨煤结构演化的可能途径。

表 1 变形煤化学结构主要参数特征

编号	原样号	$R_{o,\max}$ /%	样品特征	XRD 结构参数			EPR 结构参数		NMR 结构参数				
				d_{002} $/10^{-10}\text{m}$	L_a $/10^{-10}\text{m}$	L_c $/10^{-10}\text{m}$	ΔH $/10^{-4}\text{T}$	N_g $/10^8\text{spins}\cdot\text{g}^{-1}$	f_a /%	f_a^H /%	f_a^B /%	f_a^0 /%	N /个
1	曲斗 3	8.06	碎裂煤	3.424	105.22	37.074	16.47	10.29					
2	曲斗 7	8.80	碎裂煤	3.483	99.76	35.554	20.66	25.02					
3	大兴沟 3	5.59	碎裂煤	3.487	97.859	35.320	4.00	0.027					
4	大兴沟 5	8.30	碎裂煤	3.503	111.40	33.104	33.14	15.23					
5	南湖 2	6.66	碎裂煤	3.455	98.002	34.19	20.00	0.682					
6	南湖 3	7.55	碎裂煤	3.443	94.73	33.99	27.93	13.036					
7	天二 23	7.51	碎裂煤	3.503	94.73	32.510	25.33	14.71					
8	铅坑 4	8.04	碎裂煤	3.483	97.944	35.554	17.33	12.706	0.957	0.040	0.869	0.046	177
9	铅坑 6	7.59	碎裂煤	3.471	105.30	34.639	24.00	15.44					
10	湘 1	4.59	碎裂煤	3.512	43.032	29.610	3.00	21.38					
11	湘 8	5.10	碎裂煤	3.483	53.820	36.806	3.72	0.934					
12	湘 36	4.64	碎裂煤	3.483	53.759	35.33	2.40	37.65					
13	湘 49	2.66	碎裂煤	3.483	54.469	36.298	3.20	25.06					
14	湘 53	9.26	碎裂煤	3.446	119.06	49.407	3.20	7.179					
15	湘 56	10.58	碎裂煤	3.483	114.31	48.500	1.60	8.723					
16	YM 3	5.11	碎粉煤	3.483	76.264	35.330	2.40	0.265					
18	LM 10	5.51	碎粉煤	3.407	86.702	30.342	3.20	0.087					
22	2-2	4.79	高温压实验	3.483	64.133	38.346	2.00	34.74					
23	2-3	4.55	高温压实验	3.483	63.999	38.33	1.60	25.47	0.923	0.144	0.779	0.032	61
24	2-4	4.69	高温压实验	3.483	60.719	38.401	1.60	27.76					
25	2-6	7.13	高温压实验	3.385	115.94	265.35	1.84	0.175	0.933	0.059	0.831	0.025	104
27	4-1	1.72	高温压实验	3.507	45.351	26.658	8.00	28.605	0.815	0.104	0.668	0.021	46
28	4-2	1.91	高温压实验	3.503	45.397	28.017	8.40	38.392	0.866	0.070	0.721	0.027	53
29	4-3	1.84	高温压实验	3.506	44.177	26.615	8.00	32.272					
30	4-4	1.64	高温压实验	3.609	51.959	22.55	6.40	34.35					
31	4-5	1.52	高温压实验	3.574	44.062	26.479	7.60	51.01					
32	5-3	2.51	高温压实验	3.447	53.070	38.117	4.80	58.239					
33	1 号原样	1.18	亮煤	3.524	46.910	31.158	8.00	65.715					
34	2 号原样	4.26	镜煤	3.483	52.957	38.096	10.40	37.863	0.919	0.144	0.775	0.042	60
35	4 号砂样	1.51	镜, 亮煤	3.580	43.954	26.580	8.00	53.118	0.805	0.089	0.654	0.027	43
36	5 号原样	2.40	镜, 亮煤	3.483	53.001	39.537	5.60	57.268					
37	山西 4	0.87	碎裂煤						0.86	0.171	0.674	0.01	32
38	禹县 1	1.96	碎裂煤						0.85	0.162	0.688	0.029	41
39	焦作 1	3.65	碎裂煤						0.894	0.134	0.760	0.013	66
40	焦作 2	4.43	碎裂煤						0.934	0.133	0.801	0.047	73
41	济源 1	6.32	碎裂煤						0.950	0.041	0.847	0.046	128
42	京西 1	7.38	碎裂煤						0.951	0.041	0.851	0.057	136
43	京西 2	9.69	碎裂						0.962	0.033	0.890	0.037	266

注: d_{002} —— 面网间距; L_a —— 单元延展度; L_c —— 单元堆砌度; ΔH —— 线宽; N_g —— 自由基浓度; f_a —— 芳碳率; f_a^H —— 带质子芳碳; f_a^B —— 桥头碳-氧接芳碳; f_a^0 —— 平均芳环数

4 变形煤的 EPR 结构演化特征

煤是一种顺磁物质,它的 EPR 信号中包括了大量的有机质中不成对电子的数量、位置及所处微化学环境的重要信息。自由基浓度(N_g)和谱线线宽(ΔH)是 EPR 解析中两个重要的参数,变形煤 N_g 和 ΔH 的演化规律十分显著。

a. 构造煤和高温高压实验煤的 EPR 参数随镜质组最大反射率的增大呈现阶段性、波状性和跳跃式的演化特征。构造煤 N_g 和 ΔH 的演化具有较好的一致性,均在 $R_{o,max}$ 6%、8% 和 10% 左右时发生突变和转折。尤其是在 $R_{o,max} > 6\%$ 以后,出现了有别于传统煤化理论的演化趋势,这正是煤大分子基本结构单元拼叠作用的反映^[3]。说明以 $R_{o,max}$ 6% 为界,煤的结构具有完全不同的演化机理,变形煤也同样如此。

b. 高温高压实验煤样的 EPR 研究结果,充分显示了温度、压力、应力、应变速率和应变强度等因素对煤化学结构演化的重要影响。较高的温度和压力均有利于 ΔH 的减小,尤其是在中煤级煤中更是如此。另外,低应变速率和强应变也将使线宽减小,但应变速率的影响更为重要。高的温压条件有利于 N_g 的增加。但在中煤级煤 $R_{o,max}$ 增加不是很大的情况下, N_g 与 $R_{o,max}$ 出现了逆向演化的特点。说明 N_g 的变化除与地温和地压梯度有关外,对于变形煤来讲,应力作用和煤本身的变形特征也是不容忽视的重要因素。原始煤级对 EPR 参数的演化也具有一定的影响,尤其是对 N_g 的影响更为显著。

5 变形煤的 NMR 结构参数演化特征

通过煤的 NMR 研究,不仅可以得到煤中有机碳、氢、氧官能团结构的多种信息,而且具有较好的定量性。研究表明,变形煤 NMR 参数与正常煤化系列具有极其相似的演化特征。

a. 变形煤 NMR 结构参数的演化与 $R_{o,max}$ 具有很好的相关关系,尤其是芳碳率、桥头碳、稠环中平均芳环数、侧支芳碳、羧基碳和脂碳率及芳、脂甲基等的演化规律更为显著。一般情况下,前三个参数随 $R_{o,max}$ 的增大而增加,表现出很好的正相关关系;后四个参数则随 $R_{o,max}$ 的增大而减小。质子碳和芳氢率的演化较为复杂,在不同的煤化阶段具有不同的

演化特点,不仅受到煤化作用和变形过程中脱氢作用的影响,还受到不同煤化阶段煤结构演化机制的深刻影响。

b. 变形煤的 NMR 参数与 XRD 和 EPR 等参数的演化相似,也具有波状和阶段性特点。芳碳率、桥头碳、平均芳环数和脂碳率等都较为一致地在 $R_{o,max}$ 2%、4%、6% 和 8% 附近出现突变和转折。尤其是在 $R_{o,max}$ 4% 处,各参数的演化趋势出现明显的转折,煤芳香化的进程由迅速向稳步增长方向转化,标志着煤结构演化机理的转变,即由芳构化和环缩合作用逐渐向拼接作用过渡;而在 $R_{o,max} > 6\%$ 以后,煤基本结构单元的有序畴迅速增大,芳族中平均芳环数迅速增多,拼叠作用高度体现。

c. 氧接芳碳的演化较为复杂,尤其是在高煤级阶段,甚至表现出与煤化理论相矛盾的演化趋势,即随着 $R_{o,max}$ 的增大,不是减小,反而增加。这一异常现象的出现与后期的异常地热影响有关,即与岩浆热作用下的氧化作用有关。但是这种氧化作用主要发生在芳香稠环的侧链和边基部分,对稠环骨架的影响很小。因此虽然煤中氧的含量大大增加,但对 $R_{o,max}$ 的增高和基本结构单元有序畴增大的影响很小。说明 $R_{o,max}$ 是能够正确反映煤级的重要参数之一,而根据化学元素的演化来判断煤级往往得出错误的结论。

以上研究结果,充分显示了变形煤 XRD、EPR 和 NMR 化学结构演化与煤镜质组最大反射率具有十分密切的关系,镜质组反射率的差别正是煤微观化学结构差异的外在反映。而变形煤镜质组反射率的变化又受到应力和变形环境等因素的深刻影响,其真实地记录了构造变形历史中应力作用和应变环境等特征,是进行煤田构造研究的重要标志物之一。

参考文献

- 王文侠. 淮源煤田无烟煤镜质组反射率异性组构与有限应变分析. 煤炭学报, 1991;16(2):94~102
- 王桂梁,曹代勇,姜波等. 华北南部逆冲推覆、伸展滑覆与重力滑动构造. 徐州:中国矿业大学出版社,1992;178~186
- 王桂梁,刘登桃,姜波等. 福建天湖山区推滑叠加型滑脱构造. 中国科学(B辑),1995;25(1):85~92
- Bustin R M, Ross J V M,ofat I. Vitrinite anisotropy under differential stress and high confining pressure and temperature: preliminary observation. Inter. J. Coal Geol., 1986;6(4):343~351

• 矿井地质 •

鲍店井田的层滑构造

肖永洲 (兖州矿业集团公司鲍店煤矿 邹城 273513)

摘要 层滑构造是影响矿井采掘生产的主要因素之一。笔者根据鲍店煤矿实际揭露资料,系统分析了鲍店井田层滑构造的类型、特征、发育规律和对生产的影响,并对未采区进行了预测。研究成果对掌握煤层赋存规律,地质异常判断和处理都很有帮助。

关键词 煤层 层滑构造 摔皱 断裂 影响 鲍店井田

中国图书资料分类法分类号 P618.1102

作者简介 肖永洲 男 35岁 高级工程师 矿井地质

1 引言

鲍店煤矿是设计年生产能力为300万吨的特大型矿井,1998年实际产量429万吨。投产十多年来,在3_上和3_下煤层及其顶底板中经常遇到层滑构造。这种构造过去常被误认为小型褶曲或断层,是影响矿井采掘生产的主要因素之一。笔者根据鲍店煤矿实际揭露资料,系统地分析了鲍店井田层滑构造的类型、特征、发育规律和对生产的影响,并对未采区进行了预测,研究成果对矿井生产具有一定的指导作用。

2 矿井地质概况

兖州煤田是全隐蔽式华北型石炭二叠纪煤田。鲍店井田位于兖州煤田中部,兖州向斜轴部中段。主采煤层为山西组3煤(包括3_上、3_下)。井田构造以褶皱为主,由南向北依次发育杏生背斜、兖州向斜、鲍场背斜和小南湖向斜。其间还发育许多次一级的小型宽缓褶曲。井田内落差较大的断层只有大马厂断层和铺子断层。以大马厂断层为界,将井田划分为南北两翼,北翼3煤平均厚度8.76m;南翼3煤分岔为3_上和3_下两层,平均厚度分别为5.83m和3.46m,

- 5 周建勋,邵震杰,王桂梁.煤光性组构的实验变形研究.科学通报,1993;38(2):147~150
- 6 Ross J V,Bustin R M.Vitrinite naostropy resulting from simple shear experiments at high temperature and high confining pressure.Inte. J. Coal Geol.,1997,33(2):153~168
- 7 姜波,秦勇,金法礼.煤变形的高温高压实验研究.煤炭学报,

1997;22(1):80~84

- 8 姜波,秦勇,金法礼.高温高压下煤超微构造的变形特征.地质科学,1998;33(1):17~24
- 9 秦勇,姜波等.中国高煤级煤EPR特征阶跃式演化及其地球化学意义.中国科学,1997;27(6):499~502

(收稿日期 1999-04-27)

GEOCHEMINAL MECHANISM OF EVOLUTION OF VITRINITE REFLECTANCE OF DEFORMED COALS AND ITS GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

Jiang Bo Qin Yong (College of Resources and Environment Sciences, CUMT)

Abstract The evolution characteristics of chemical structure of experimental deformed coals under high temperature and confining pressure and tectonic coals is deeply approached through methods of X-ray diffraction (XRD), electron paramagnetic resonance (EPR) and nuclear magnetic resonance (NMR). It is expounded that the change of vitrinite reflectance of deformed coals is a reflection of their chemical microstructures in physical character. The evolution of vitrinite reflectance of deformed coals is deeply affected by factors of stress and deformed environment and it really recorded characteristics of stress action and strain environment and so on in structural deformed history. Therefore the vitrinite reflectance is one of the important indicators in research of coalfield structure.

Keywords deformed coal; vitrinite reflectance; chemical structural; evolution; laboratory studies