

腐泥煤变质系列的核磁共振谱和顺磁共振谱特征

赵海舟 (山东煤田地质局 泰安 271000)

摘要 利用核磁共振和顺磁共振谱对等变质系列的腐泥煤和腐殖煤进行了对比研究, 两种谱图清楚地表现出两个变质系列各煤阶的峰形和峰值都有明显的区别。

关键词 腐泥煤 腐殖煤 核磁共振 顺磁共振

中国图书资料分类法分类号 P618.1104

作者简介 赵海舟 男 56岁 高级工程师 煤田地质 煤岩学

1 引言

测试煤样的基本情况及地质背景已有报道^[1,2], 3号样为滕县的低煤化样品, 其余为淄博煤田中、高煤化的样品; H为腐殖煤, S为腐泥煤。除WH和WS分别属于4煤和4—2煤外, 其余各对共生样品都是4—2煤的上、下分层。

2 腐泥煤变质系列固态¹³C-CP/MAS NMR 谱与共生腐殖煤的对比

核磁共振波谱(NMR)是吸收光谱法的一种, 和通常的吸收光谱(红外、紫外及可见光吸收光谱)不同之处在于试样必须放在强磁场中, 原子核才会吸收一定波长的电磁辐射。适当波长的电磁辐射照射位于磁场中的原子核时, 这些核就在这些磁诱导能级之间发生跃迁, 并产生强弱不同的吸收讯号。电子也有类似性质, 相应的方法就是电子自旋共振波

谱法(ESR)^[3], 它是研究化合物分子结构的强有力武器。自从本世纪70年代中期核磁共振采用了魔角旋转样品法(MAS: Magic-angle-Spinning)和交叉极化法(CP: Cross-Polarization)以来, 固体NMR波谱的分辨率大大提高, ¹³C-CP/MAS NMR技术在煤化学中得到广泛应用, 目前它是研究煤分子结构的最直接有效的方法。

为了了解在相同地质条件下两个变质系列的煤在不同煤化阶段的表现, 选送了四对样品作¹³C-CP/MAS NMR(TOSS)谱。实验在中科院武汉物理研究所的BRUKER MSL-400核磁共振仪上进行, 成果解释依据前人研究成果, 如图1和表1, $-20 \times 10^{-6} \sim 85 \times 10^{-6}$ 是煤的脂肪碳区, $85 \times 10^{-6} \sim 210 \times 10^{-6}$ 为煤的芳碳区, 由该两峰区的积分面积可直接测得煤芳碳占总有机碳的百分数即芳香度(f_a)。获得的结果示于图2和表2中, 由于有一对样品无MAS讯号, 故图表中只列出3对样品的成果。

DISTRIBUTION AND OCCURRENCE MODE OF MERCURY IN SOME COALS OF GUIZHOU PROVINCE AND ITS ENVIRONMENTAL IMPACT

Feng Xinbin Hong Yetang Ni Jianyu Zhou Bin Wang Yu

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry)

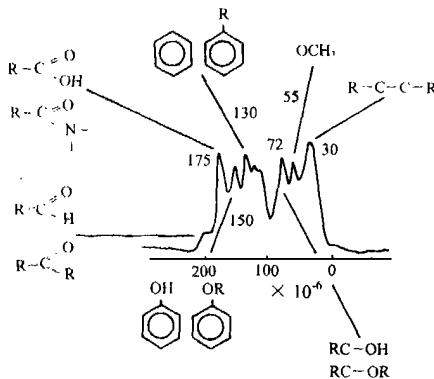
Abstract The studies of the distribution of mercury in coals from four large coal basins(Liuzhi, Shuicheng, Panjiang and Guiyang coal basins) in Guizhou Province show that the average mercury content in coals is $0.552 \mu\text{g/g}$; that mercury in coal mostly occurs in pyrite, while only less mercury exists in silicate mineral phase. The mercury pollution problem caused by coal burning in Guizhou is very serious.

Keywords: coal; mercury; air pollution; Guizhou province

表 1 油页岩干酪根 ^{13}C -NMR(CP/MAS + TOSS) 谱图中谱带的归属

序号	碳官能团	符号 *	化学位移范围/ $\times 10^{-6}$
1	脂甲基	$\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}$	14~16
2	芳烃和环烷(蒚烯) 上的甲基	$\text{Ar}-\underline{\text{CH}_3}$; $\text{T}-\underline{\text{CH}_3}$	18~22
3	亚甲基	$-(\underline{\text{CH}_2})-$	24~33
4	α 亚甲基、次甲基、季碳以及 萜类中的亚甲基	$\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}-$ $\text{---}\underline{\text{C}}\text{---}$ $\text{---}\underline{\text{C}}\text{---}$ $\text{T}-\underline{\text{CH}_2}$	35~39
5		C $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ C	
6	甲氧基	$\text{O}-\underline{\text{CH}_2}$	40~46
7	带质子的芳香碳	$\text{Ar}-(\underline{\text{C}})-\text{H}$	52~55
8	非质子的芳香碳	$\text{Ar}-(\underline{\text{C}})-\text{R}$	125~130
9	非质子的芳香碳	$\text{Ar}-(\underline{\text{C}})-\text{OR}$	130~140
10	非质子的芳香碳	$\text{Ar}-(\underline{\text{C}})-\text{OCH}_3$	149~155
11	羧基	$\text{COOR}(\text{H})$	168~180
	羰基	$>\underline{\text{C}}=\text{O}$	200 以上

* 符号中 $\underline{\text{C}}$ 为表列化学位移范围的 ^{13}C 原子, T 代表萜类^[4]。

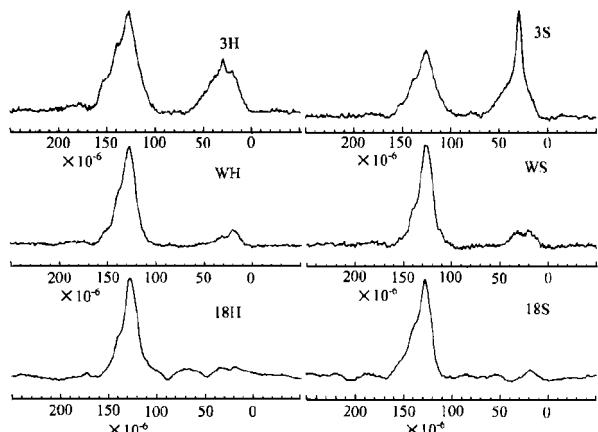
图 1 固态 ^{13}C -NMR 谱结构示意图

实验过程中采用了消边带技术(TOSS), 因此在计算过程中, 边带强度略去不计。

从图 2 可以看出:

a. 两个变质系列的演化趋势都是如前人已作出的结论, 脂肪碳峰逐渐变小, 而芳碳峰逐渐增大^[4];

b. 低煤化阶段两种煤的谱图差异明显, 腐泥煤的脂肪碳峰尖而高耸, 而腐殖煤的则低矮、宽缓; 而芳碳峰则正好相反; 到中煤化阶段两种煤的谱图比较接近, 说明腐泥煤的脂肪碳在煤化过程中的消失, 绝大部分是 $R_o < 1.4\%$ 以前完成的; 高煤化阶段的谱图也比较接近, 只是腐殖煤的高场区(脂碳区)

图 2 两个变质系列 ^{13}C -CP/MAS NMR 谱图
显出比共生腐泥煤的峰多;

c. 两个变质系列的低场区除具 130×10^{-6} \pm 反映带质子的芳碳峰外, 都还有一个 140×10^{-6} \pm 反映非质子芳碳的肩峰, 此肩峰在腐殖煤系列中随煤化作用的进行明显表现出逐渐减弱, 而腐泥煤系列表现不明显;

d. 高场区的特征: 低煤化阶段两种煤都是以 30×10^{-6} \pm 反映亚甲基($-\text{CH}_2-$)的峰为主峰, 反映脂甲基和芳烃、环烷上的甲基为肩峰; 而到了中、高煤化阶段, 反映芳烃、环烷上的甲基的峰成为主峰了, 而且在高煤化阶段的腐殖煤中出现了一个

表2 ^{13}C -CP/MAS NMR 实验结果

样号	R_o	Car	Cali	f_a	$2((R-1)/C)$	f_a^*
3H	0.61	102.69	57.77	0.640	0.490	0.639
3S	0.54	44.74	43.18	0.509	0.521	0.592
WH	1.38	103.60	18.28	0.850	0.520	0.862
WS	1.46	52.59	8.30	0.864	0.531	0.885
18S	2.56	101.30	13.25	0.884	0.634	0.986
18H	2.30	94.50	27.45	0.775	0.756	0.955

注:1) $f_a = \text{Car}/(\text{Car} + \text{Cali})$, (Car 和 Cali 为 NMR 谱积分所得);

2) $f_a^* = (100 - V_{\text{daf}})/1.033C_{\text{daf}}$;

3) $2((R-1)/C) = 2 - f_a - H/C$ (其中 H/C 为原子比);

4) f_a 和 f_a^* 都叫芳碳率或叫芳香度;

5) $2((R-1)/C)$ 叫环缩合度指数。

反映醇($\text{RC}-\text{OH}$) 和醚类($\text{RC}-\text{OR}$) 的 $72 \times 10^{-6} \pm$ 低缓的峰。

测试结果的定量数据如表 2 所示:在低煤化阶段腐泥煤的 f_a 比共生腐殖煤小得多,而到中、高煤化阶段都高于共生腐殖煤,这和反射率结果是一致的,与利用 V_{daf} 和 C_{daf} 计算出的 f_a^* 的趋势也是一致的。唯 18 号样品 f_a 与 f_a^* 差别较大,而且 18H 的 f_a 明显偏低(0.775),因为一般情况下,无烟煤的 f_a 大于 0.9^[4]。引起此异常的原因尚待查明。

3 腐泥煤变质系列电子顺磁共振分析(ESR)结果的对比

煤中存在稳定的自由基结构(具有未成对电子的多环芳结构),因此 ESR 分析方法已成为研究煤结构的常规方法之一。一般用三种参数表征顺磁共振波谱:

a. 自由基浓度(N_g):每克样品中自由电子的数量;

b. g 值(g 因子或叫郎德因子);

c. 线宽(也叫吸收峰宽度: ΔH),单位为高斯(G),决定于晶格弛豫时间,是描述粒子之间相互作用的参数。

这三种参数中用得最多的是 N_g 。腐殖煤的自由基随煤化程度的变化及在不同煤相中的表现,前人已有研究。本次实验的目的在于对比腐泥煤变质系列的 N_g 随煤化程度的变化与共生腐殖煤间的异同。实验选取 11 件样品(五对共生样品加一个单样)分别代表低、中、高变质烟煤和低、中变质的无烟煤,基

表3 电子顺磁共振分析结果

样号	C_{daf} /%	V_{daf} /%	ΔH /G	g	N_g /Spins $\cdot \text{g}^{-1} \times 10^{18}$
3H	82.82	45.40	6.32	2.00599	7.701
3S	82.85	49.74	5.84	2.00545	0.675
WH	90.25	19.76	2.47		4.548
WS	88.88	19.16	3.09		7.425
8S	88.80	20.44	5.21	2.00581	16.632
18S		8.11	4.57	2.00580	11.406
18H		6.98	5.31	2.00579	24.636
21S	92.45	3.53	21.17		1.641
21H	94.39	2.95	20.71		1.413
22S			5.21	2.00560	0.057
22H	96.08	2.34	5.31	2.00546	0.042

本组成了一个完整的变质系列。实验结果见表 3:“从褐煤到无烟煤自由基浓度有规律地增长。但当煤的碳含量大于 94% 时,自由基浓度急剧下降”^[5]。这是前人研究腐殖煤获得的认识。由于条件限制,本次试验样品未能构成一条完整的曲线,但有几点是清楚的:

a. 自由基浓度最大值出现在碳含量 94% 以前,21S 样的 C_{daf} 为 92.45%, N_g 已降到 1.64×10^{18} ,这种现象的出现可能与本区的岩浆热变质作用有关,即 N_g 值受变质作用类型的影响;

b. 在低煤化阶段腐泥煤的 N_g 值大大低于共生的腐殖煤,这是否说明腐泥煤较贫乏未成对电子的多环芳结构。当 $R_o > 1.3\%$ 后,则腐泥煤的 N_g 多大于腐殖煤;当 $C_{\text{daf}} > 92\%$ 时 N_g 达最大值后,由于芳香环的有序化使自由基间距变小而结合,致使 N_g 值急剧下降,而这一阶段腐泥煤的 N_g 值则全部高于共生腐殖煤,其中的缘故尚不清楚。上述现象说明,自由基浓度 N_g ,除与煤化程度相关外,还与生源类型密切相关。

c. g 值:腐殖煤变质系列明显地表现出随煤化程度的增高而降低;而腐泥煤则是先增高到碳含量(C_{daf})为 89% ± 达极大值,然后又下降。

4 结论

a. 两个变质系列的 NMR 谱都是随煤化作用的进行脂碳峰逐渐变小,芳碳峰逐渐增大;

b. 低煤化阶段的 NMR 谱图:腐泥煤的脂碳

峰尖而高耸,腐殖煤的则低矮、宽缓;芳碳峰的变小和脂碳峰正好相反;中、高煤化阶段谱图比较接近,只是在高煤化阶段腐殖煤的高场区(脂碳区)比共生腐泥煤的峰多出一个反映醇和醚的 72×10^{-6} 的低缓的峰;

c. 腐殖煤的 140×10^{-6} 峰随煤化作用的进行逐渐减弱,而腐泥煤减弱不明显;

d. 两个变质系列的 N_g 值都随煤化作用的进行逐渐增大,在 $C_{daf} = 92\%$ 左右出现峰值,然后急剧下降;

e. 低煤化阶段腐泥煤的 N_g 值大大低于共生腐殖煤,而中、高煤化阶段则多高于腐殖煤;

f. NMR 和 ESR 的结果都清楚地表现出低煤

化阶段腐泥煤的 f_a 大大低于共生腐殖煤,而中、高煤化阶段则高于共生腐殖煤。

参考文献

- 1 赵海舟. 腐泥煤变质系列的煤岩煤质特征. 中国煤田地质, 1995;7(1):72~76
- 2 赵海舟. 腐泥煤变质系列的地球化学特征和沉积环境. 第四届全国煤岩学学术讨论会论文集, 西安: 陕西科学技术出版社, 1995:127~130
- 3 朱世盛. 仪器分析. 上海: 复旦大学出版社, 1983:106~109
- 4 傅家摸等. 煤成烃地球化学. 北京: 科学出版社, 1990:158, 202~210
- 5 刘德汉. 有机地球化学. 北京: 科学出版社, 1982:91~94, 277~279

(收稿日期 1997-11-04)

THE CHARACTERISTICS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA IN METAMORPHIC SERIES OF SAPROPELIC COAL

Zhao Haizhou (Shandong Bureau of Coal Geology)

Abstract The sapropelic coal and humic coal are studied using the nuclear magnetic resonance and paramagnetic resonance spectra. The NMR and ESR spectra show clearly that the peak shapes and peak values are differentiated obviously in the coals with same metamorphic series and different ranks.

Keywords sapropelic coal; humic coal; nuclear magnetic resonance; paramagnetic resonance;

多波勘探资料处理及解释系统研究 通过技术鉴定

多波地震勘探可同时激发、接收和利用弹性波场中的纵波、横波和转换波等波型,进行多参数解释,减少多解性,提高探测精度、可靠性和进行岩性研究,克服目前单波(纵波)勘探的局限性,是地震勘探的发展方向。为给煤矿生产建设提供详细可靠的地质资料,煤炭科学研究总院西安分院“多波勘探资料处理及解释系统研究”课题组,经三年努力研究,开发出多波处理解释地震系统。该系统包括常规处理和特殊处理,具有最新处理模块,既适合地面地震,又适合煤矿井下地震勘测,还可携带到现场即时处理解释,指导生产。开发出的偏振滤波和 $\tau - \rho$ 变

换技术对波场可进行有效的分离,解决了多波勘探中波场分离的技术难题,开发的波动方程地震模型、断层检测、煤厚预测、泊松比计算和快慢波对比软件为多波进行精细勘探的岩性解释提供了先进手段。该系统操作直观,使用方便,处理解释的地面和井下多波地震资料具有良好的地质效果。该系统为地面资源勘探和煤矿井下地质探测提供了强有力手段。经煤炭部科技教育司组织于 1997 年 12 月通过技术鉴定,鉴定委员们一致认为成果达到国际先进水平,推广前景广阔。

(煤炭科学研究总院西安分院 戚敬华)