广西煤的 X射线衍射特征*

陈儒庆　曹长春　阮贵华
(桂林工学院资源与环境工程系　541004)

摘　要　系统分析了广西未变质煤、区域变质煤、岩浆变质煤和热液变质煤的 X射线衍射特征。随煤变质程度升高,(002)衍射峰的衍射角增大、半高宽缩小、芳环层面网间距缩小;(10l)衍射峰从无到有、半高宽缩小;第III衍射峰仅在无烟煤中出现。对烟煤而言,其有序化程度的升高主要取决于煤中稠合度小的有机化合物的脱落;对无烟煤而言,其有序化程度的升高则取决于热液作用的次数和时间的长短。

关键词　煤;X射线衍射;化学结构;广西
分类号　P618.110.4; P575.5(20)

1 概　述

煤中有机质受热后的化学结构变化可以通过 X射线衍射分析得到证实。反之,X射线衍射分析的某些参数也可以作为煤变质程度的指标。为了排除矿物质对有机质 X射线衍射分析结果的干扰,在进行分析之前必须先对煤样进行脱矿物处理。一般是先经手选,然后依次用盐酸、硝酸、氢氟酸反复浸泡煤样,以脱除掉煤中的碳酸盐、粘土类矿物、硅酸盐和硫化物等。

脱矿物处理后的煤样,经 X 射线衍射分析可获得具(002)和(10l)衍射峰的图谱,某些高变质煤在 $2\theta = 80°$附近也可获得一宽缓的衍射峰,称之为第III衍射峰。由衍射角(θ)和衍射峰半高宽(β)可计算出 L_c、L_a、d 3个结晶指标。据杨起等(1988),表征煤晶核大小的 L_c和 L_a可根据简化的经验公式——Scherrer线度方程求得[1]:

$$L_c = 0.9\lambda/(U_1\cdot\cos\theta_1) \qquad L_a = 1.84\lambda/(U_2\cdot\cos\theta_2)$$

式中 L_c为垂直(002)的煤晶核芳环层平行堆砌的高度;L_a为平行(10l)的煤晶核直径;λ为入射 X射线的波长(1.540 60Å);U_1,U_2分别为(002)、(10l)面网指数最大衍射峰半高宽值;θ_1,θ_2分别为(002)、(10l)面网指数衍射峰最大值所对应的衍射角;d为芳环层面网间距。

2 未变质煤的 X 射线衍射特征

以稔子坪煤矿晚第三纪褐煤为例(图 1),(10l)衍射峰几乎没有出现;(002)衍射峰的强度较弱,峰形宽而缓,呈一低缓隆起,左右两侧峰形极不对称。与其它变质类型煤相比(表 1),未变质煤(002)衍射峰的衍射角最低($2\theta = 18.930°$)、半高宽最大($\beta = 0.1780$rad),结晶指标 d值

(20)
1997年 6月 13日收稿,8月 9日改回。
第一作者简介:陈儒庆,男,1963年出生,硕士,副研究员,矿床地质专业。
* 国家自然科学基金资助项目(49070168);广西壮族自治区科学研究与技术开发项目(桂科攻 9544012)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

最高(4.682 4Å)、L_c值最低(7.90Å)。反映出未变质煤中由于存在大量稠合度很小的脂肪族化合物、脂环族化合物和杂环化合物,而芳香族化合物相对较少,因此,煤的有机分子中碳原子呈无规则无定向排列,煤的晶化程度极低,垂直(002)煤晶核芳环层平行堆砌的高度也就极低,在衍射图上(002)衍射就表现出宽缓不对称的峰形。

3 区域变质煤的 X射线衍射特征

以东罗矿务局和桂中地区晚二叠世的区域变质煤为例,煤种均为瘦煤,但前者的变质程度相对高一些(V_{adf}= 15.43% ~ 22.68%),后者的 V_{adf}为22.00% ~ 26.03%。如图 2 图 3所示,变质程度较低的桂中地区,(10l)衍射峰几乎没有出现,尽管(002)衍射峰比之于未变质煤的已经变得较窄较锐,但仍呈左右不对称的峰形。变质程度较高的东罗矿务局,(10l)衍射峰大多数都已出现,呈十分宽缓的峰形,随变质程度升高,(10l)衍射峰的衍射角逐渐升高,半高宽和 d值逐渐降低,平行(10l)的煤晶核直径(L_a)亦逐渐增大;(002)衍射峰呈现出比桂中地区的更为窄锐的峰形,基本上呈左右对称,随变质程度升高,(002)衍射峰的衍射角也逐渐升高,半高宽和 d值呈降低趋势,垂直(002)的煤晶核芳环层平行堆砌高度(L_c)呈增大趋势,L_a/L_c呈明显的增加。这表明随煤变质程度的升高,煤的有机成分和化学结构进一步发生了变化,脂肪族化合物、脂环族化合物和杂环化合物含量随之减少,稠合度大的芳香族化合物相对增多。当煤到达瘦煤阶段,煤中挥发组分的迅速脱除,使脂肪族化合物、脂环族化合物的裂解产物以及这些化合物的支链减少,导致煤中大部分碳原子聚合成稠合度更大的芳环结构,结构渐趋有序化,晶化程度增加,表现为(002)衍射峰强度增大,峰形锐而窄。

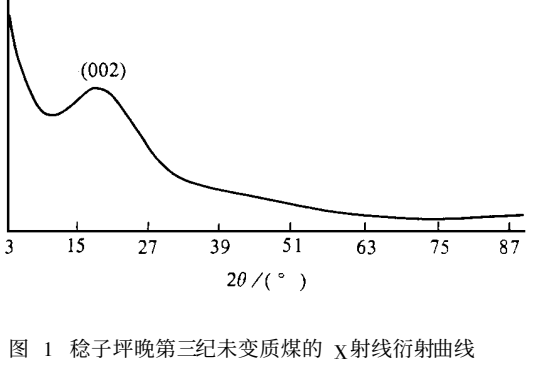

图 1 稔子坪晚第三纪未变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 1 X-ray diffractiongram of Neogene unmetamorphosed coal in Renziping mine

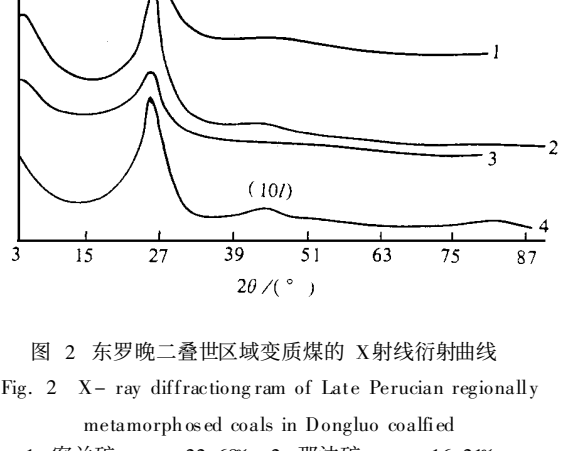

图 2 东罗晚二叠世区域变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 2 X-ray diffractiongram of Late Perucian regionally metamorphosed coals in Dongluo coalfied

1—客兰矿,V_{adf}= 22.68%;2—那法矿;V_{adf}= 16.21%;3—五联矿,V_{adf}= 15.89%;4—四号井,V_{adf}= 15.43

4 岩浆变质煤的 X射线衍射特征

广西晚二叠世的岩浆变质煤仅零星见于合山矿务局上塘矿和河里矿等地,煤种已达无烟煤。如图 4所示,少数煤已出现(10l)衍射峰和第Ⅲ衍射峰,但峰形均较宽缓。随距离煌斑

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

岩脉越来越近,煤的变质程度越来越高,(002)衍射峰变得较窄较锐,L_c值呈增加趋势。但由于这种无烟煤形成时的受热时间较短,结构的有序化仍难以进行,其结晶指标 L_c, L_a, d值和 L_a/L_c比值与变质程度较低的区域变质煤的极为相似。

5 热液变质煤的 X射线衍射特征

热液与煤发生对流换热而形成的变质煤称为热液变质煤。由于煤中相互连通孔隙和大量微裂隙的存在,使热液很容易沿这些低压空间发生渗滤。此外,煤是一种有机岩石,无机组分含量相对较少,当含大量无机组分的热液与煤层接触时,即产生一种难以达到平衡的浓度扩散作用。通过不断的反复循环,热液在煤层中的渗透和浓度扩散作用得以充分进行,使整个煤层的煤种基本趋于均一。煤中大量脉体的存在,是煤发生热液变质作用的直接依据之一。

5.1 早奥陶世热液变质煤的 X射线衍射特征

以兴安县金石早奥陶世无烟煤(V_{adf}= 2.59%)为例。围岩为变质石英砂岩、绿泥绢云母板岩。受加里东期越城岭花岗岩体及其燕山期小岩体热液作用的影响,煤中出现大量的热液脉体,主要有绿泥石脉、糜棱岩化石英脉、方解石脉等一套低温矿物组合的脉体。多期次的热液作用,使煤的变质程度不断升高,即煤的有序化程度升高。如图 5所示,(002)、(10*l*)、III的衍射峰均十分明显地出现。(002)峰形最为窄锐,呈一高耸的衍射峰,左右基本对称;(10*l*)峰形与其它所有煤样的相比,也最为窄锐,呈左右十分对称的衍射峰,第III衍射峰亦是所有煤样中最为明显的,其半高宽最小。表征煤晶核大小的结晶指标 L_a值高达 58.05Å,L_a/L_c比值达 2.96,几乎是所有煤样中最高的。

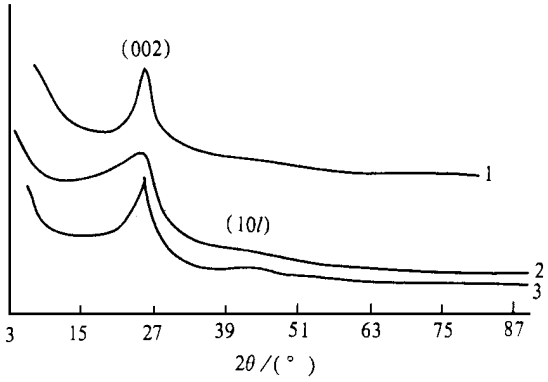

图 3 桂中地区晚二叠世域变质煤的 X曲线衍射曲线

Fig. 3 X-ray diffractiongram of Late Permian regionally metamorphosed coals in central Guangxi

1—河池龙友,V_{adf}= 26.03%; 2—柳城杨柳,V_{adf}= 23.96%; 3—合山河里,V_{adf}= 22.00%

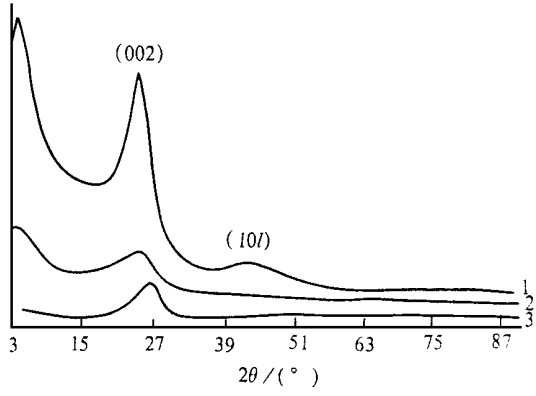

图 4 合山上塘煤矿晚二叠世岩浆变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 4 X-ray diffractongram of Late Permian thermally metamorphosed coals in Shangtang mine, Heshan

1—距煌斑岩脉 300cm的煤样,V_{adf}= 9.82%; 2—距斑岩脉 15cm的煤样;V_{adf}= 8.92%; 3—距煌斑岩脉 5cm的煤样,V_{adf}= 7.88%

5.2 早石炭世热液变质煤的 X射线衍射特征

广西早石炭世煤几乎均遭受到中生代以来热液作用的影响,变质成煤种均一的无烟煤。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

由于煤变质时间较长 使煤的有序化程度增高。如表 1所示,煤的有序化程度并不随变质程度的高低出现横向上 (即不同矿区)的规律性变化。变质程度较高的罗城煤田,围岩为碳质页岩、泥晶灰岩,均发生了强烈的绿泥石化蚀变作用,也发育各种低含脉率 (0~ 0.69条 /mm^2)的脉体。煤中出现多期次的高含脉率 (0.34~ 297.38条 /mm^2)的脉体,主要为石英脉、绿帘石脉、绿泥石脉、方解石脉。煤的 L_c为 10.04~ 18.12Å ,L_a为 36.43~ 38.88Å ,L_a/L_c为 2.146~ 2.246。如图 6所示,随变质程度逐渐升高,(002)衍射峰向高角度方向偏移,半高宽逐渐减少,煤的芳环层面网间距缩小,峰形由宽缓变为窄锐且变得对称; (10*l*)衍射峰从无到有并逐渐明显,半高宽缩小,峰形亦逐渐变窄变锐,但却向低角度方向偏移,芳环层面网间距增大;表征煤晶核大小的 L_c和 L_a值亦逐渐增大;第III衍射峰从无到有,峰形均较宽缓,有向低角度方向偏移的趋势。

变质程度较低的兴全煤田,围岩为碳质泥晶灰岩,仅发生轻微的绿泥石化蚀变作用,仅见成分单一的绿泥石脉和石英绿泥石脉。煤中脉体类型也较为简单,常见绿泥石脉和方解石脉,含脉率 4.61~ 10.76条 /mm^2。煤的 L_c为 14.52~ 20.86Å ,L_a为 24.18~ 285.05Å ,L_a/L_c为 1.16~ 19.63。随煤变质程度升高,(002)衍射峰向高角度方向偏移,峰形由低矮的窄锐峰变为高耸的窄锐峰; (10*l*)衍射峰均出现,但其峰形逐渐由宽缓变窄锐,半高宽呈缩小趋势;表征煤晶核大小的 L_a, L_c和 L_a/L_c值变化剧烈,并不随煤变质程度升降而出现明显的规律性变化;第III衍射峰从无到有,向低角度方向偏移,半高宽缩小。

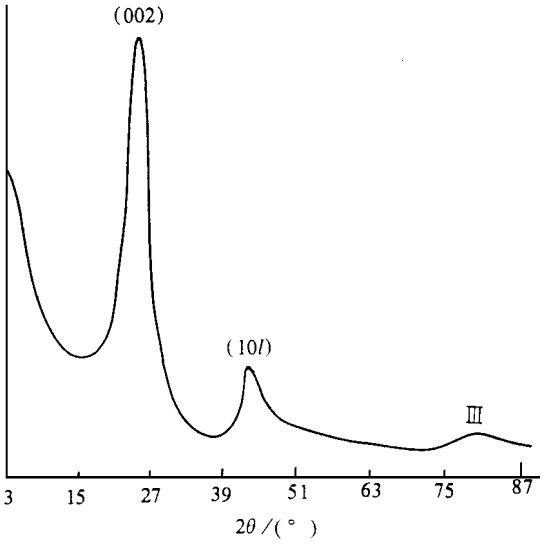

图 5 兴安金石早奥陶世热液变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 5 X- ray diffractiongram of Early Ordovician hydrothermally metamorphosed coal in Jinshi mine, Xingan

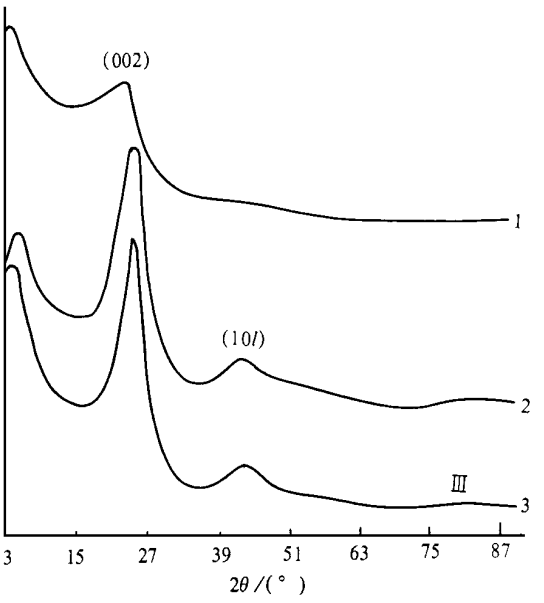

图 6 罗城煤田早石炭世热液变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 6 X- ray diffractiongram of Early Carboniferous hydrothermally metamorphosed coals in Luocheng coalfield

1- 插花矿, V_{adf}= 9.73%; 2- 桥一矿, V_{adf}= 8.44%; 3- 呼略矿, V_{adf}= 2.97%

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

罗城煤田与兴全煤田相比,前者的煤变质程度较高,围岩蚀变较强,煤中脉体种类较复杂且含脉率较高,即热液作用的强度较大,但其 L_c、L_a和 L_a/L_c等指示煤有序化程度升高的参数均远低于后者,这确实有点令人费解。一般而言,煤阶越高,煤的有序化程度越高。对这一异常现象的出现,笔者认为可能与煤层经历的热液变质时间长短有关。因为无烟煤之前的烟煤,其有序化程度的升高主要归因于煤中稠合度小的化合物的脱落,当达到无烟煤阶段时,煤中有机物主要由稠环芳烃组成,能从煤中脱落的有机化合物已所剩无几,这时煤的有序化主要取决于时间因素。热液作用于煤层的时间越长,煤的有序化程度越高。兴全煤田煤的有序化程度高于罗城煤田,可能是前者经受了长时间热液作用的结果。

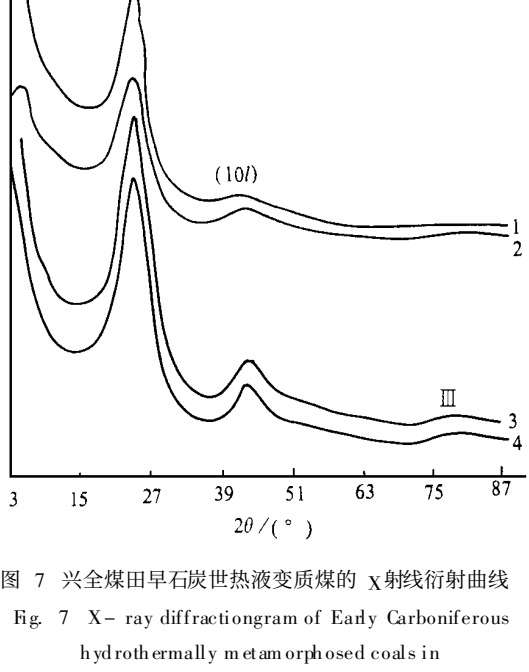

图 7 兴全煤田早石炭世热液变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 7 X- ray diffractiongram of Early Carboniferous hydrothermally metamorphosed coals in Xing an- Quanzhou coalfield

1- 兴安界首, V_{adf}= 15.22%; 2- 全州文桥, V_{adf}= 15.33%; 3- 全州文桥, V_{adf}= 13.26%; 4- 全州大西江, V_{adf}= 11.63%

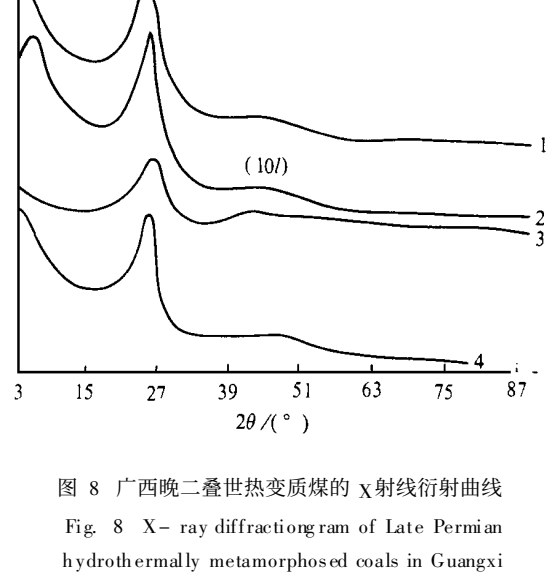

图 8 广西晚二叠世热变质煤的 X射线衍射曲线

Fig. 8 X- ray diffractiongram of Late Permian hydrothermally metamorphosed coals in Guangxi

1- 宜山石别, V_{adf}= 17.53%; 2- 横县谢圩; V_{adf}= 16.43%; 3- 东兰那论, V_{adf}= 9.54%; 4- 东兰鸾坡, V_{adf}= 4.58%

5.3 晚二叠世热变质煤的 X射线衍射特征

广西晚二叠世热液变质煤以桂西地区最为发育,其它地区仅零星分布一些牌号相对较低的热液变质煤。整个桂西地区的煤种均为无烟煤,煤中热液脉体最为发育,具有种类复杂、多期次、多来源的特点。以东兰县武篆煤田(那论、鸾坡等地)为例,煤田内出露零星的燕山晚期石英斑岩和锑矿点,煤中脉体种类聚多,含脉率高,常见绿泥石脉、石英脉、萤虫脉和多期方解石脉。而在广西其它地区如横县谢圩、宜山石别等地,晚二叠世煤的煤阶较低,多为贫煤~瘦煤,煤中脉体种类较为简单,含脉率也较低,常见绿纤石脉、方解石脉等较低温矿物组合的脉体。如表 1和图 8所示,晚二叠世热液变质煤仅出现(002)和(10l)衍射峰,有时甚至仅出现(002)衍射峰。随变质程度升高,(002)衍峰峰向高角度方向偏移,半高宽和芳环层面网间距有缩小趋势;(10l)衍射峰从无到有,向低角度方向偏移,半高宽缩小;表征煤晶核的大小 L_c、L_a值呈增大趋势。对变质程度较高的东兰热变质煤,其

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

L_c值是广西全区的最大值,达 38.72Å,其 L_a值也普遍高于早石炭世热液变质煤的 L_a值,即使其变质程度低于后者(如罗城煤田),可达到 41.70~46.72Å,反映出以东兰热液变质煤为典型的桂西地区可能经历了长时间热液作用的影响,使煤的有序化程度普遍高于同时代的或早石炭世的热液变质煤的有序化程度。由此可见,煤的晶化程度从另一个侧面可以反映煤变质地区热液作用的程度。

参 考 文 献

1 杨起,潘治贵,翁成敏. 华北石炭二叠纪煤变质特征与地质因素探讨. 北京:地质出版社, 1988. 60~77

X-RAY DIFFRACTION PATTERNS OF COALS IN GUANGXI

Chen Ruqing Cao Changchun Ruan Guihua
(*Guilin Institute of Technology*)

Abstract The X-ray diffraction patterns of unmetamorphosed, regionally metamorphosed, thermally metamorphosed and hydrothermally metamorphosed coals have been systematically analysed. For the (002) diffraction peak, the diffraction angle will increase, but the half-height width and the spacing of the plane net of aromatic ring layer will decrease with a gradual increase on coal rank. The (10*l*) diffraction peak will gradually appear and its half-width will decrease as the coal rank increases. The third diffraction peak, appearing when $2\theta \approx 80^{\circ}$, only exists in anthracites. The ordering degree of bituminous coal will increase as the low-consistency organic compound in coal comes off. However, the ordering degree of anthracites is in direct proportion to the frequent and longterm hydrothermal process.

Key words coal; X-ray diffraction; chemical construction; Guangxi

陨石撞击地球最新证据

美国《地质时报》最近报道,一支由各国科学家组成的研究队伍,在对美国南卡罗来那海岸附近的深海沉积物进行研究时,发现了大量陨石撞击地球的新证据。科学家认为,这种巨大的撞击,引起了 6500万年前白垩纪生物的大规模灭绝事件。

科学家取回了 3块岩心,包含有陨石撞击那令人不可思议的记录和由此产生的碎片。有一块沉积物岩心反映出碎片上明显的条带,那是陨石撞击地球爆炸后掉入大气层的碎片。科学家认为,这些大面积的尘埃和气体使地球温度急剧下降,从而造成当时地球上恐龙和其他生物的灭绝。

在碎屑层之下发现的海洋沉积物已有轻微的扰动,显然是混乱堆积的证据。它可能是撞击有关地震的结果。科学家认为,当时潮汐浸没了佛罗里达地台,沿大西洋海边形成了巨量的沉积物。在大洋中碎屑和海洋层位之上通常含有 2寸~4寸的沉积记录,清楚地反映了当时这段历史。尽管撞击只是一瞬间,但是仍保存了许多完善的化石。这些化石就是今天海洋中微生物的最古老的新科类。

(詹庚申)

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c