

文章编号: 1001-1986(2010)02-0001-04

利用 XRD 法探讨邢台隆东井田煤变质规律

张路锁^{1,2}, 关英斌³, 李海梅³, 张国斌⁴, 赵平⁴, 李素³, 郑建³, 崔胜³

(1. 中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

2. 河北省煤田地质局, 河北 石家庄 050085; 3. 河北工程大学资源学院, 河北 邯郸 056038;

4. 河北省煤田地质局第二地质队, 河北 邢台 054000)

摘要: 邢台隆东井田煤变质情况复杂, 直接影响煤的工业利用。利用 X-射线衍射(XRD)法探讨了区内不同变质程度煤的基本结构单元特征及煤变质规律。结果显示: 垂向上, 随着煤层埋藏深度的增加, 层片间距 d_{002} 值逐渐减小, 层片堆积高度 L_c 和层片直径 L_a 值逐渐增大; 平面上, 离岩浆侵入体越近, 煤层的层间距 d_{002} 值越小, 反之 d_{002} 值越大。在煤种分布上, 因受岩浆热源的影响, 井田内煤种以旧城为中心向外呈带状分布, 旧城附近为无烟煤, 向外逐渐过渡为贫煤、瘦煤、焦煤、肥煤和气煤。区内煤变质作用主要受区域变质作用影响, 并叠加了岩浆热变质作用。

关键词: X-射线衍射; 基本结构单元; 岩浆热变质作用; 隆东井田

中图分类号: P618.11 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-1986.2010.02.001

Variety regularity of metamorphic coal of Longdong coalfield in Xingtai by X-ray diffraction method

ZHANG Lusuo^{1,2}, GUAN Yingbin³, LI Haimei³, ZHANG Guobin⁴, ZHAO Ping⁴,
LI Su³, ZHENG Jian³, CUI Sheng³

(1. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

2. Hebei Bureau of Coal Geological Exploration, Shijiazhuang 050085, China;

3. College of Natural Resource, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

4. No.2 Exploration Team, Hebei Bureau of Coal Geological Exploration, Xingtai 054000, China)

Abstract: In this paper, the character of basic structural unit and spatial-temporal variety regularity of metamorphic coals are studied through X-ray diffraction (XRD) analysis. In the vertical direction, as the burial depth increases, the d_{002} values decrease, whereas L_c and L_a values increase. In the level direction, d_{002} values are low when the coal seams are near the magma intrusion. On the contrary, these values are large when the coal seams are far away from the magma intrusion. Affected by magmatic heat sources, distribution of coal sorts assumes the old town as the center and takes the banding distribution outward. In the coalfield, it is found that the anthracite distributes nearby the old town and the coal sorts are lean coal, coking coal, fatty coal and gas coal outward. Coal metamorphism is mainly affected by regional metamorphism, also affected by telemagmatic metamorphism.

Key words: X-Ray diffraction; basic structural unit; magmatic thermal metamorphism; Longdong coalfield

华北地区是我国重要的煤炭能源基地, 发育石炭二叠系含煤岩系。邢台隆东井田位于华北地区中部, 煤层厚度大、稳定, 开采条件好, 但煤变质条件复杂, 影响着煤的工业利用。因此, 研究本区煤变质时空变化规律, 对于寻找所需煤种, 指导煤质预测, 有计划地开发和合理利用煤炭资源非常重要。

煤是一种非常复杂的天然有机矿产, 现代分析仪器技术的发展为深入研究煤的微晶结构提供了可能。人们通过 X-射线配合常规煤质分析, 并结合计算机技术, 从不同侧面获得深层次煤的分子结构信息, 取得了很大成功^[1-4]。本文利用 X-射线衍射(XRD)

法, 拟从煤的分子结构变化来认识煤的变质规律, 从而对隆东井田的煤炭资源做出正确评价, 使煤炭资源得以合理利用。

1 井田地质概况

隆东井田为新生界覆盖的隐蔽型煤田。井田内煤系沉积的基底为奥陶系中统地层; 煤系地层主要为石炭系中统本溪组、上统太原组及二叠系下统山西组; 煤系沉积盖层有二叠系下统下石盒子组、上统上石盒子组及新生界古近系、新近系、第四系松散层。

a. 构造 井田位于隆尧突起的东部, 西侧为赵

收稿日期: 2009-05-06

基金项目: 国家重大基础研究发展计划(973 计划)项目(2006CB202208)

作者简介: 张路锁(1962—), 男, 河北井陉人, 教授级高工, 博士研究生, 从事煤炭地质勘查技术管理。

县坳陷, 东侧为巨鹿坳陷。地层走向 NE, 倾向 SE。井田内构造以正断层为主, 走向 NNE - NE, 除边界断层外, 断距均小于 50 m。井田西南部褶皱发育, 主要有北吴町向斜和南吴町背斜, 褶皱轴向与断层走向相近, 东部为单斜构造。

b. 岩浆岩 据 1/5 万航磁异常图分析, 在井田北部的旧城, 有一岩浆岩侵入体, 推测岩体倾向 SE, 其顶面埋藏深度约为 1 125 m。但勘探钻孔尚未揭露岩浆岩层^[5]。

c. 煤层 隆东井田煤系地层中, 山西组的 2 号煤层、太原组的 5 号和 6 号煤层为局部可采煤层, 太原组的 7 号、8 号、9 号煤层为稳定可采煤层。

d. 煤种 井田内煤种多, 煤质变化复杂。旧城附近为无烟煤, 向外过渡为贫煤、瘦煤和焦煤带, 边缘为变质程度低的肥煤和气煤。

2 X-射线衍射测试

2.1 测试仪器

实验选用 D/Max-2200 型号的 X-射线衍射仪。该仪器主要由 4 部分组成: X 射线发生装置、测量角度(2θ) 的测角仪、测量 X 射线强度的计数(记录)装置、控制计算装置。测角仪用以聚焦和确定测量角度, 是衍射仪的核心部分, 2θ 测量的精度主要取决于测角仪的精度。

2.2 测试条件

在室温 20℃、管压 40 kV、管流 20 mA 的条件下, 选用粒度为 0.105~0.125 mm 的粉末样品进行测试。测试时, 发散狭缝(DS)选用 1°; 防散射狭缝(SS)与发散狭缝相同; 接受狭缝(RS)选用 0.3 mm; 扫描范围选用 5~60°(2θ); 扫描速度为 3°/min。

2.3 测试样品处理

煤中含有的无机矿物组分, 对测试结果影响较大, 分析前必须对煤样进行处理。实验选用粉末样品, 具体制备过程如下:

a. 将煤样碾碎, 过 120~140 目(0.105~0.125 mm)筛。

b. 将煤样编号; 用 18% 的 HF 在室温下处理 24 h, 每 8 h 搅拌一次; 然后用去离子水反复洗净, 以除去硅酸盐矿物质。

c. 将经过 HF 处理的煤样, 用 18% 的 HCL 溶液在室温下处理 24 h, 每 8 h 搅拌一次; 然后用去离子水反复洗净, 以除去样品中的碳酸盐矿物质。

d. 将处理过的煤样在 45~50℃ 的恒温干燥箱烘干, 并保存。

3 测试分析结果

3.1 测试结果计算

不同变质程度的煤, 其 XRD 图谱不同。在 XRD

图谱中, 横坐标代表 2θ 值, 峰高表示某一(hkl)面在峰位为 2θ 角时满足布拉格方程所产生的衍射强度。测试时, 计算机能快速准确地处理原始数据, 利用 MDI Jade 5.0 软件和 Origin 75 软件, 自动地取消杂散峰, 将峰进行平滑处理、扣除背底, 进行峰检索, 并自动计算出各峰相应的层间距 d 值、半峰宽 β 值和衍射角 2θ 值。最后, 利用式(1)、式(2)和式(3)分别计算出 d_{002} 、 L_a 和 L_c ^[6]。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}}; \quad (1)$$

$$L_c = \frac{K_1 \lambda}{\beta_{(002)} \cos \theta_{(002)}}; \quad (2)$$

$$L_a = \frac{K_2 \lambda}{\beta_{(100)} \cos \theta_{(100)}}。 \quad (3)$$

式中 d_{002} 为晶面指数; λ 为 X 射线的波长; $\theta_{(002)}$ 、 $\theta_{(100)}$ 为 002 峰和 100 峰分别对应的 Bragg 角的角度; $\beta_{(002)}$ 、 $\beta_{(100)}$ 为 002 峰和 100 峰分别对应的半高宽(弧度); K_1 、 K_2 为系数; L_a 为层片堆积高度; L_c 为层片直径。

3.2 XRD 图谱定性分析

从 XRD 图谱定性分析, 隆东井田主要可采煤层的衍射曲线分布规律明显(图 1)。由图 1 可看出, 煤的变质程度较低, 主要为气煤和肥煤, 002 衍射峰宽缓不对称。

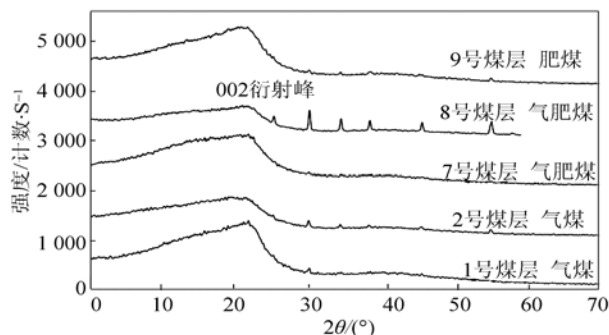


图 1 6-7-2 钻孔各层煤的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction of coal samples from borehole 6-7-2

图 2 是 5-5 钻孔各煤层的 XRD 图谱。由图 2 可看出, 煤的变质程度较高, 主要为无烟煤, 002 衍射峰尖锐对称, 与石墨的结构非常相似。

3.3 煤样的结构参数

通过 X-射线衍射图谱, 由计算机得到峰值对应的衍射角 2θ 值、层间距 d_{002} 值和半宽高 β 值, 计算出煤样的微晶结构参数 L_c 和 L_a (表 1)。

4 测试结果讨论

4.1 煤变质程度变化规律

前人研究认为, 随着煤变质程度的增加, 煤的基本结构单元分子的结构参数发生规律性变化^[7]。

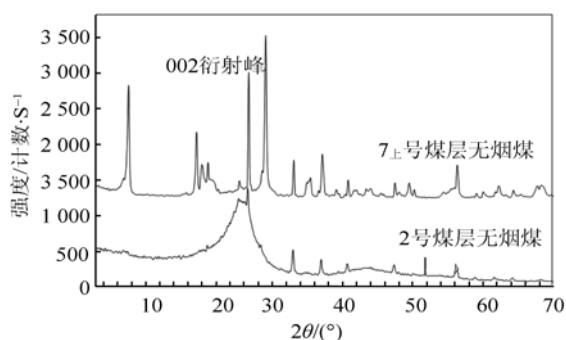


图2 5-5 钻孔煤的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction of coal samples from borehole 5-5

垂向上,隆东井田主要可采煤层随着埋藏深度的增加,变质程度增加,衍射峰曲线上表现出衍射峰的强度相应增加,而衍射峰的宽度则渐渐变窄,衍射峰的位置也慢慢地向 θ 值大的一边偏移。如 6-7-2 钻孔煤层变质程度低,002 衍射峰峰形较宽,从 1 号煤层到 9 号煤层,002 衍射峰由宽缓变得愈来愈窄。由表 1 从 XRD 图谱获得的结构参数可以看出,几个钻孔煤样的各种参数值在垂向上具有一定的变化规律:随着煤层埋藏深度的增加,层间距 d_{002} 值在逐渐减小,如从上部的 1 号煤层到下部的 9 号煤层, d_{002} 值从 3.617 0 Å 减小为 3.556 6 Å;随着煤层埋藏深度的增加,层片堆积高度 L_c 值逐渐增大(如从 2.521 8 Å 增大为 2.923 8 Å),层片直径 L_a 值也逐渐增大(如从 4.827 2 Å 增大为 5.539 7 Å)。这说明随着煤层深度的增加,煤的变质程度增高,层片直径变大,分子

结构排列的层间距逐渐压紧,层片堆积高度增大。

平面上,勘探区远离岩浆侵入体的煤层,主要受区域变质作用的影响,煤的变质程度较低,主要为气肥煤,如 6-7-2 钻孔煤层的 XRD 衍射曲线 002 衍射峰表现为宽缓不对称形(图 1),以 7 号煤层为例,层间距 $d_{002}=3.569\ 6\text{Å}$,层片堆积高度 $L_c=2.529\ 3\text{Å}$,层片直径 $L_a=4.955\ 3\text{Å}$ 。相反,在岩浆岩体附近的 5-5 钻孔 7 号煤层,受区域变质作用和区域岩浆热变质作用的双重影响,煤变质程度高,主要为贫煤和无烟煤,煤的分子结构中聚合芳环含量逐渐增加,XRD 衍射曲线 002 衍射峰尖锐、对称(图 2),如 7 号煤层的层间距 $d_{002}=3.518\text{Å}$,层片堆积高度 $L_c=15.622\ 8\text{Å}$;层片直径 $L_a=28.735\ 5\text{Å}$ 。这说明离岩浆侵入体越近,煤的变质程度越高,煤层的 002 衍射峰就越尖锐、对称,煤层间距 d_{002} 值就越小,层片堆积高度 L_c 值和层片直径 L_a 值越大。这一结果与罗照华的研究相吻合^[8]。

衍射曲线的上述变化表明,在低煤级煤中,芳香稠环的缩合程度较小,煤中碳原子呈无定形不规则排列,随着温度、压力的增大和煤级的增高,分子结构逐渐呈有序化排列,芳香稠环聚合增大,层间距 d_{002} 值减小,层片高度 L_c 和层片直径 L_a 值增大,煤的化学结构由二维向三维结构演化,分子结构更加有序化、定向化。

4.2 煤变质成因及煤种分布

根据原华北冶金勘探公司资料,本区中新世代岩浆活动广泛,具有一定规模和强度,主要岩性为中

表1 煤样的X射线衍射解析数据

Table 1 X-ray diffraction (XRD) analysis data of coal samples

试验煤样编号	$2\theta/^\circ$	$d_{002}/\text{Å}$	$L_c/\text{Å}$	$L_a/\text{Å}$	埋藏深度/m
6-7-2 钻孔 1 号煤层	24.59	3.617 0	2.521 8	4.827 2	704.00~704.71
6-7-2 钻孔 2 号煤层	24.84	3.582 1	2.523 0	4.900 2	717.38~718.51
6-7-2 钻孔 7 号煤层	24.92	3.569 6	2.529 3	4.955 3	832.18~833.18
6-7-2 钻孔 8 号煤层	25.12	3.559 7	2.624 0	5.406 6	877.63~879.58
6-7-2 钻孔 9 号煤层	25.23	3.556 6	2.923 8	5.539 7	892.30~895.00
6-2 钻孔 7 号煤层	24.72	3.598 5	15.605 4	18.763 1	969.20~969.91
6-2 钻孔 8 号煤层	24.91	3.571 4	15.611 1	19.875 0	1 011.62~1 013.69
6-2 钻孔 9 号煤层	25.17	3.535 2	15.619 0	19.967 0	1 031.00~1 031.90
6-2 钻孔 9 号煤层	25.19	3.532 7	15.619 5	19.970 2	1 033.40~1 034.60
5-5 钻孔 2 号煤层	25.24	3.526 0	20.421 0	28.702 6	633.08~633.68
5-5 钻孔 7 号煤层	25.36	3.518 0	20.578 5	28.735 5	693.61~694.52
3-6 钻孔 7 号煤层	23.24	3.825 0	4.589 6	—	876.01~877.41
3-6 钻孔 8 号煤层	23.49	3.783 7	4.106 0	—	912.84~914.92
3-6 钻孔 9 号煤层	23.63	3.762 7	4.374 6	—	930.92~931.87
3-6 钻孔 9 号煤层	24.29	3.660 8	5.649 6	—	933.17~934.64
4-8 钻孔 7 号煤层	24.49	3.631 9	3.788 6	—	800.60~802.10
4-8 钻孔 8 号煤层	24.80	3.587 3	4.075 1	—	845.00~846.98
4-9 钻孔 7 号煤层	23.51	3.781 3	3.271 0	—	958.53~960.24
4-9 钻孔 8 号煤层	24.45	3.631 7	4.137 3	—	997.60~999.55
4-9 钻孔 9 号煤层	24.52	3.627 4	4.534 7	—	1 007.75~1 008.67
4-9 钻孔 9 号煤层	24.55	3.623 2	5.032 4	—	1 016.87~1 017.83

性岩浆岩^[8]。隆东井田西部煤层埋深大致 550~600 m, 东部变为 700~900 m, 井田内煤种多为中、高煤级烟煤和无烟煤。旧城附近煤的变质程度较高, 属高煤级烟煤或无烟煤。航磁异常等值线的形态与煤变质煤种的分布情况基本相吻合, 岩浆侵入体使井田内煤层的变质程度加深。如区内 3-4 钻孔 8 号煤层煤岩镜下有气孔发育。推测在隆东井田旧城附近, 煤层受区域岩浆热变质作用影响较大, 形成无烟煤, 而离旧城越远, 煤的变质程度降低。本区内隐伏岩体形成了煤变质的异常地热场, 从而使井田内相邻地域煤种分布差异较大。低煤级煤的变质程度主要受控于深成变质作用, 中高变质煤在深成变质基础上叠加了岩浆热变质作用。

从煤岩学角度分析, 宏观上, 上部煤层多数内生裂隙发育, 易破碎, 下部煤层多呈块状构造, 结构致

密, 内生裂隙不发育。显微镜下, 煤中有机显微组分有显著变化, 井田北部煤层受到深部岩体的强烈烘烤, 镜质组的颜色变为白色, 且具有偏光性, 非均质性增强。结构镜质体的颜色、消光色不均匀。并且, 由于岩浆热液带来的挥发性气体的影响, 镜质组中出现了气孔构造, 同时镜质组与惰质组的界线已经不明显。

煤质资料分析结果表明, 区内煤的挥发分产率变化呈现出规律性变化。随着与旧城距离的增加, 挥发分增大。以隆东井田主要可采煤层(8 号煤层)的挥发分产率为例, 其以旧城为中心向外呈同心圆状逐渐增高, 即挥发分产率由 3.44% 逐渐递变到 43.56%, 煤种由无烟煤逐渐降低为贫煤、瘦煤、焦煤、肥煤、气煤, 煤的变质程度大致以旧城中心向外逐渐降低, 各煤种均呈条带状分布(图 3)。

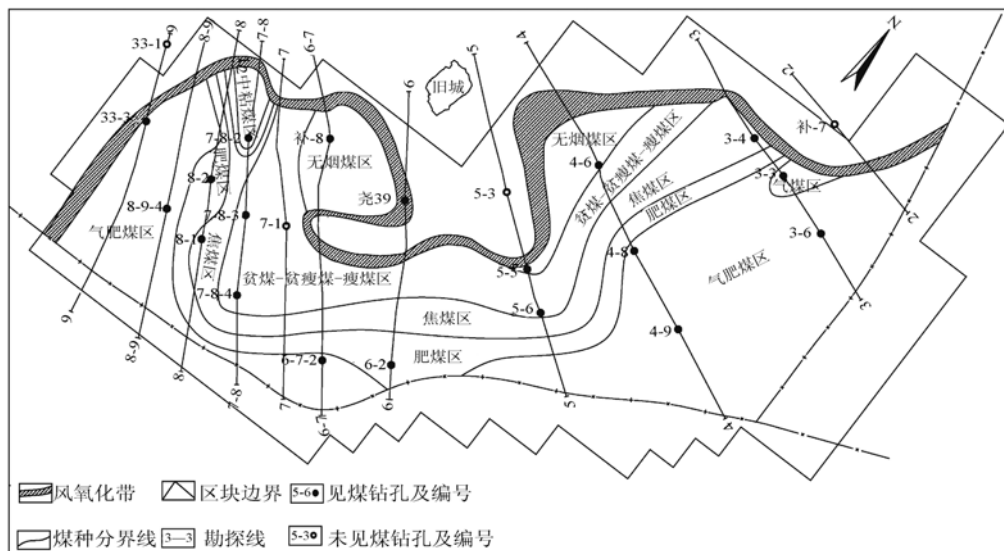


图 3 隆东井田煤种分布示意图(1: 50 000)

Fig. 3 Distribution of coal type of Longdong coalfield

5 结 论

通过 X-射线衍射(XRD)实验, 探讨了邢台隆东井田主要可采煤层的煤变质规律, 结果显示: 垂向上, 随着煤层埋藏深度的增加, 煤的变质程度增加, 煤的衍射图谱的 d_{002} 衍射峰愈来愈窄, 煤的基本结构单元原子层间距(d_{002})逐渐减小, 层片堆积高度 L_c 和层片直径 L_a 值呈现逐渐增大的趋势; 平面上, 离岩浆侵入体越近, 煤层的层间距 d_{002} 值越小, 反之, d_{002} 值越大。

隆东井田煤变质作用主要受区域变质作用影响, 并叠加了岩浆热变质作用。受岩浆热源的影响, 煤种变化以旧城为中心向外呈条带分布, 旧城附近为无烟煤, 向外逐渐过渡为贫煤、瘦煤、焦煤、肥煤和气煤。

参考文献

[1] 李小明, 曹代勇, 张守仁, 等. 不同变质类型的 XRD 结构演

化特征[J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(3): 5-8.

[2] 蒋建平, 罗建国, 康继武. 煤 X 射线衍射与构造煤变质浅议[J]. 煤炭学报, 2001, 26(1): 31-34.

[3] 王丽, 张蓬洲. 煤的 XRD 的结构分析[J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 50-53.

[4] 唐方头. 煤的 X 射线分析在渣渡矿区滑动构造中的应用[J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(1): 3-6.

[5] 关英斌, 张国斌, 李海梅, 等. 邢台隆东井田主要可采煤层煤质变化规律及成因机制研究报告[R]. 邢台: 河北省煤田地质局, 2008.

[6] 陶著. 煤化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 131-136.

[7] DEURBERGUE A A, OH J H, ROUNZAUD J N. Graphitization of Korean anthracites as studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction [J]. Int.J. of Coal Geo, 1987(8): 375-393.

[8] 罗照华, 邓晋福, 韩秀卿. 太行山造山带岩浆活动及其造山过程反演[M]. 北京: 地质出版社, 1999: 18-22.