# 不同变质类型煤的电子顺磁共振特征对比分析

李小明[1,2]，曹代勇[1]

（1. 中国矿业大学 煤炭资源与安全开采国家重点实验室，北京 100083；2. 华北科技学院 安全工程中心，北京 101601）

**摘要**：通过对大别造山带前陆盆地石炭纪含煤岩系高煤级煤的电子顺磁共振分析，探讨了不同变质类型煤的芳香结构演化特征及其影响因素。结果表明高煤级煤的自由基浓度、线宽和兰德因子的演化具有较好的一致性，且随镜质体最大反射率的增大而呈规律性演化的趋势，构造应力作用促进和增强了环缩合作用和拼叠作用，有使煤超前演化的趋势。

**关键词**：大别造山带；高煤级煤；电子顺磁共振分析；构造应力

**中图分类号**：P618.11 **文献标志码**：A **文章编号**：1000－8527(2009)03－0531－04

# Contrast Study on the EPR Characteristics of Coals of Different Metamorphism Types

LI Xiao-ming[1,2], CAO Dai-yong[1]

(1. *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Exploitation, China University of Mining and Technology, Beijing* 100083, *China*; 2. *Safety Engineering Center, North China Institute of Science and Technology, Beijing* 101601, *China*)

**Abstract**: Through electron paramagnetic resonance(EPR) analysis of high-rank coal samples from the Carboniferous coal located in the northern foreland basin of Dabie orogenic belt in the eastern China, the evolution characteristics of aromatic structures of coals of different metamorphism types and the effecting factors are studied. The result indicated that the evolution of the free radical density, the line width and the Lande factor demonstrates the good uniformity, and there is a regular tendency with the increasing of reflectance of vitrinite. The tectonic stress promotes and strengthens the aromatic ring polymerization and the aromatic layer superposition, and causes the tendency of leading evolution of coals.

**Key words**: Dabie orogenic belt; high-rank coal; electron paramagnetic resonance; tectonic stress

## 0 引 言

煤作为对温度、压力、应力等环境条件十分敏感的有机岩，具有复杂的变形—变质过程[1－3]。近年来国内外一些学者采用电子顺磁共振(EPR, electron paramagnetic resonance)分析方法，在煤的结构尤其是自由基浓度随煤级和热变质变化规律的探讨方面取得了很多的成果[4－7]，深刻地揭示了煤结构演化的内在规律。笔者应用电子顺磁共振技术对构造煤，尤其是特殊环境下形成的不同变形—变质类型的构造煤进行研究，揭示构造应力对煤演化的影响规律。

## 1 地质背景与研究煤样

分析样品采自大别造山带北麓北淮阳地区下石炭统杨山组。北淮阳石炭纪煤系为一套以粗碎屑岩沉积岩为主的含煤岩系，其构造活动性大，含煤层数较多，但各煤层发育极不稳定，煤层的厚度及结构在走向上和倾向上变化剧烈。煤的演化程度高，达到无烟煤至变无烟煤阶段，镜质组最大反射率 $R_{o,max}$ 普遍超过4%。针对石炭纪煤层所经历的复杂的构造－热演化特征，分别采集了3

**收稿日期**：2009－03－07；**改回日期**：2009－05－20；**责任编辑**：潘令枝。

**基金项目**：国家自然科学基金项目(40872105)；华北科技学院优秀人才科研启动基金项目(A08002)。

**作者简介**：李小明，男，高级工程师，博士后，1970年出生，地质工程专业，主要从事矿井地质的教学和研究工作。Email：lxm7010@126.com。

类分析煤样进行对比研究。$B_6$—$B_{11}$号样品采自河南省商城县西部马鞍山地区，煤层位于 SN 向强烈剪切应变带内，受构造应力强烈影响，称之为构造－热变煤；$B_{63}$—$B_{70}$号样品采自商城县东部皮冲地区燕山期花岗岩侵入体旁侧，煤层受岩浆热影响，称之为岩浆热变煤；$B_{22}$—$B_{57}$号样品采自河南省商城县至安徽省金寨县西部地区的其他小煤矿，主要反映区域变质作用，称为背景煤阶煤[2-3]。

## 2 实验原理与实验条件

### 2.1 基本原理

电子顺磁共振(EPR)是检测和研究顺磁物质中自由基的一种极为简便的方法。在煤化作用过程中，有机质化学结构中的双键受热发生均裂，形成不成对电子而构成“顺磁中心”，使煤成为一种顺磁性物质。煤的顺磁性不仅与其受热历史有关，而且极大地受到有机质化学成分及结构的影响。研究表明，自由基浓度随煤化程度的增加而增大[5-6]，但达到一定阶段后急剧下降[4,7]。当煤向石墨过渡时，由于芳香环结构大大增加，致使电子可能进入导带，自由基浓度直线下降，演化至石墨时，自由基浓度等于零[7]。因此，自由基可以作为表征煤芳碳结构演化的标志，自由基浓度已成为评价有机质成熟度的重要指标。

### 2.2 样品的分选处理及实验条件

原始煤样经手选，选出样品中的镜煤或亮煤条带，碾碎后过 200 目筛、缩分并进行脱除矿物处理，用盐酸、氢氟酸在水浴锅中加热(60～80 ℃)，脱除煤中碳酸盐、二氧化硅、硅酸盐等，对全硫含量≥1%的煤样，还需用硝酸脱除煤中的黄铁矿。最后水洗、烘干并研磨至 0.432 mm(325 目)。

电子顺磁共振实验是在中国科学院生物物理研究所电子顺磁共振室进行的。使用的仪器为美国 Varian 公司生产的 E－109 型顺磁共振波谱仪。测试条件如下：中心磁场 3 385 Gs；扫宽 200 Gs、1 000 Gs；微波频率 9.58 GHz；时间常数 200 ms；扫描时间 4 min；调制幅度 1.000 Gs；调制频率 100 kHz；温度 298 K；微波功率 2 mW、20 mW。

## 3 结果分析

### 3.1 煤样的 EPR 测试成果

以 XPR 谱图为依据，根据相关公式[3,8]，计算得到测试煤样的 EPR 参数(表 1)，据此分析不同变质类型煤的演化特征。

### 3.2 电子顺磁共振参数演化规律

(1)自由基浓度($N$g)：由表 1 及图 1(a)可见，$N$g 的演化规律较明显，且 3 类变形—变质煤区分显著。镜质体最大反射率 $R_{o,max}$ 在小于 4.0% 时，随着 $R_{o,max}$ 增大，$N$g 缓慢增加，其原因可能与芳构化作用有关，因为其处于芳构化作用的末期，是氢化芳香结构经脱氢、脱测链官能团等作用向芳香结构转变的作用。在 $R_{o,max}$ 为 4.0% 左右时 $N$g 达到极大值，然后发生倒转并骤然降低，说明环缩合作用及拼叠作用的发展必然导致自由基浓度 $N$g 骤减。当 $R_{o,max}$ 在 4.0% ～8.0% 之间，煤化作用则主要以环缩合作用为主，$R_{o,max}$ = 6.0% 左右则为环缩合作用的高峰处，而在此期间拼叠作用亦正处于上升阶段[4]。环缩合作用不仅使原来相互“独立”的较小芳香稠环通过新的碳—碳共价键“重新结合”，形成延展度更大的缩合芳香稠环单元，而且通过芳香稠环分子的增大致使不成对电子的“定域性”减弱和“离域性”增强。显然，与不具自由基性质的芳香结构相比，具有不成对电子的芳香性自由基具有更大的“再结合”潜能。环缩合作用是这两个方面效应的综合，必然使自由基浓度骤减，导致 $N$g 急剧降低。

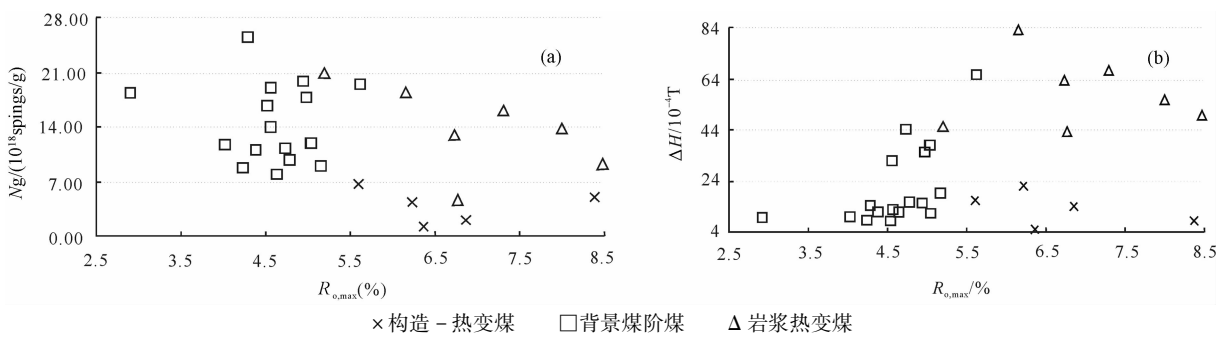



图 1 不同变形－变质类型煤的自由基浓度(a)与线宽(b)演化趋势图

Fig. 1 Evolution trends of $N$g (a) and $\Delta H$ (b) of coals of different deformation-metamorphism types

**表 1　实验样品 EPR 参数解析结果**
**Table 1　EPR parameters of coal samples**

| 样品号 | $R_{o,max}$/% | $H_o/10^{-4}$T | $\Delta H_x/10^{-4}$T | $S_x$ | $G_x$ | $W_h$/g | $Ng/(10^{18}$spins/g) | $g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $B_6$ | 6.231 | 3 413.88 | 22.10 | 1 682 | 25 000 | 0.001 8 | 4.36 | 2.004 7 |
| $B_8$ | 8.384 | 3 414.55 | 8.16 | 3 120 | 2 500 | 0.004 0 | 4.96 | 2.004 3 |
| $B_9$ | 6.362 | 3 411.52 | 4.59 | 3 150 | 2 500 | 0.006 7 | 1.21 | 2.006 1 |
| $B_{10}$ | 6.857 | 3 409.54 | 13.87 | 1 408 | 25 000 | 0.001 6 | 2.08 | 2.007 3 |
| $B_{11}$ | 5.605 | 3 414.30 | 15.97 | 3 420 | 25 000 | 0.001 6 | 6.69 | 2.004 5 |
| 平均值 | 6.688 | 3 412.76 | 12.94 | 2 556 | 16 000 | 0.003 1 | 3.86 | 2.005 4 |
| $B_{22}$ | 4.525 | 3 410.47 | 7.91 | 1 378 | 160 | 0.025 3 | 16.70 | 2.006 7 |
| $B_{24}$ | 4.024 | 3 410.47 | 9.67 | 1 216 | 400 | 0.019 1 | 11.70 | 2.006 7 |
| $B_{25}$ | 4.375 | 3 409.62 | 11.72 | 988 | 400 | 0.023 9 | 11.10 | 2.007 2 |
| $B_{26}$ | 4.783 | 3 410.73 | 15.26 | 3 330 | 4 000 | 0.015 6 | 9.74 | 2.006 6 |
| $B_{29}$ | 4.631 | 3 407.12 | 11.55 | 717 | 400 | 0.023 6 | 7.94 | 2.008 7 |
| $B_{31}$ | 2.904 | 3 411.95 | 9.11 | 2 230 | 400 | 0.019 7 | 18.40 | 2.005 9 |
| $B_{34}$ | 4.223 | 3 410.82 | 8.09 | 1 749 | 400 | 0.025 4 | 8.83 | 2.006 5 |
| $B_{39}$ | 5.042 | 3 409.32 | 11.09 | 1 447 | 400 | 0.029 2 | 11.90 | 2.007 4 |
| $B_{41}$ | 4.549 | 3 411.71 | 31.74 | 2 410 | 4 000 | 0.024 9 | 19.10 | 2.006 0 |
| $B_{42}$ | 5.618 | 3 413.30 | 65.63 | 1 781 | 12 500 | 0.007 5 | 19.50 | 2.005 1 |
| $B_{44}$ | 4.567 | 3 410.50 | 12.29 | 1 204 | 400 | 0.025 7 | 13.90 | 2.006 7 |
| $B_{45}$ | 5.156 | 3 408.24 | 19.17 | 3 810 | 4 000 | 0.030 8 | 8.91 | 2.008 1 |
| $B_{47}$ | 4.979 | 3 410.74 | 34.87 | 1 945 | 4 000 | 0.026 2 | 17.70 | 2.006 6 |
| $B_{51}$ | 4.943 | 3 411.52 | 14.92 | 1 129 | 400 | 0.024 8 | 19.90 | 2.006 1 |
| $B_{55}$ | 4.725 | 3 409.48 | 44.04 | 2 700 | 25 000 | 0.014 5 | 11.30 | 2.007 3 |
| $B_{57}$ | 4.286 | 3 412.09 | 13.62 | 1 361 | 400 | 0.019 5 | 25.40 | 2.005 8 |
| 平均值 | 4.583 | 3 410.51 | 20.04 | 1 837 | 3 579 | 0.022 2 | 14.50 | 2.006 7 |
| $B_{63}$ | 5.197 | 3 409.95 | 45.45 | 2 947 | 40 000 | 0.010 2 | 21.00 | 2.007 1 |
| $B_{64}$ | 6.765 | 3 413.69 | 43.22 | 2 900 | 25 000 | 0.011 5 | 4.50 | 2.004 9 |
| $B_{65}$ | 6.738 | 3 515.36 | 63.19 | 3 360 | 25 000 | 0.012 7 | 13.00 | 2.003 9 |
| $B_{66}$ | 7.308 | 3 415.28 | 67.40 | 3 860 | 20 000 | 0.013 1 | 16.00 | 2.003 9 |
| $B_{67}$ | 6.153 | 3 417.66 | 83.15 | 2 130 | 20 000 | 0.009 6 | 18.30 | 2.002 5 |
| $B_{68}$ | 8.005 | 3 408.97 | 55.56 | 4 010 | 25 000 | 0.028 1 | 13.80 | 2.007 6 |
| $B_{70}$ | 8.484 | 3 415.46 | 49.45 | 3 150 | 12 500 | 0.016 1 | 9.14 | 2.003 8 |
| 平均值 | 6.950 | 3 428.05 | 58.20 | 3 194 | 23 929 | 0.014 5 | 13.68 | 2.004 8 |

注：$R_{o,max}$，镜质体最大反射率；$H_o$，已知样品信号的线宽；$\Delta H_x$，待测样品信号的线宽；$S_x$，待测样品信号的幅度；$G_x$，待测样品增益；$W_h$，样品的质量；$Ng$，自由基浓度；$g$，兰德因子。

基于上述分析，笔者认为，在 $R_{o,max}=4\%$ 左右发生的 $Ng$ 倒转是大分子结构演化从以芳构化作用为主转换为以环缩合作用为主，且拼叠作用业已开始并处于上升阶段的结果。$Ng$ 的骤减，构造－热变煤的 $Ng$ 较其他两类煤显著减小(表 1、图 2(a))，不但是这种机制转换的必然产物，而且也为这种机制转换的存在提供了分子结构方面的有力佐证，暗示了各向异性的构造应力的叠加促进和增强了环缩合作用和拼叠作用，有使煤超前演化的趋势。

(2)线宽($\Delta H$)：由表 1 及图 1(b)分析，线宽 $\Delta H$ 的演化规律较明显，且 3 类变形－变质煤区分显著。在 $R_{o,max}=2.5\%\sim8.5\%$ 的范围内，出现了平稳→急剧增大→急剧减小的演化特点。$R_{o,max}=2.5\%\sim4.5\%$ 的区域内，$\Delta H$ 变化比较平稳，呈现缓慢增加的变化趋势。其后，$\Delta H$ 迅速增加，至 $R_{o,max}=6\%$ 左右时，$\Delta H$ 达到极大值，增大的幅度可达 $60\times10^{-4}$ T 以上。这可能是由于均裂发生在晶格的“缺陷”位置，即杂环中 O、N、S 等原子的附近，致使杂原子含量增高。$\Delta H$ 达到极大值后，

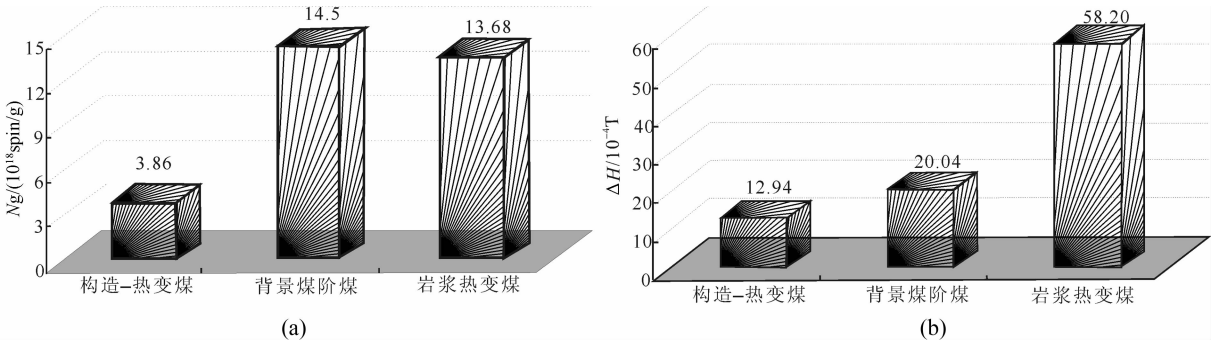



图 2 不同变形 – 变质类型煤的自由基浓度(a)与线宽(b)平均值直方图

Fig. 2 Histograms of $Ng$(a) and $\Delta H$(b) of different deformation-metamorphism type coals

随着 $R_{o,max}$ 的增加而减小，在 $R_{o,max}$ = 8.5% 时降至极小值。一个值得注意的显著特征是，相同演化程度条件下，构造 – 热变煤的 $\Delta H$ 显著减小，且其平均值也比其他两类煤小 1 ~ 4 倍(表 1、图 2(b))；如煤级基本相同，而受剪切应力影响强烈的 $B_9$ 号样比 $B_{67}$ 号样的 $\Delta H$ 高出近 18 倍，应与芳环的缩合程度增高和构造应力促使拼叠作用演化超前有关，从而造成了驰豫时间的增大。正是由于均裂作用的发生，为煤结构演化的另一种重要作用——拼叠作用的发生提供了得以实现的微化学环境[4]，也是煤化作用或构造变质作用后期杂原子从煤结构中释放出来的重要影响因素。显然，高煤级煤阶段，各向异性的构造应力促使 $\Delta H$ 迅速减小的效果是强烈的。

(3)兰德因子($g$)：尽管兰德因子的离散性较大，但3 类煤的区分也较明显，其变化特征(表1)反映了在高煤级煤演化过程中局部磁场变化的复杂性。总体上看，其显著变化点在镜质体最大反射率 $R_{o,max}$ 为4% 、6% 左右，这与线宽和自由基浓度的变化是协调一致的。在 $R_{o,max}$ = 6% 之后，由于芳香结构极度增大，从而导致 $g$ 因子再度升高[9]。构造—热变煤的兰德因子总体上较同煤级的岩浆热变煤高，应是构造应力促使芳香结构超前增生的结果。

## 4 结 论

(1)高煤级煤 EPR 参数演化特征表明，煤结构的演化与镜质体反射率有着极密切的关系，高煤级煤的 EPR 参数具有随镜质体最大反射率的增大而呈规律性演化的趋势，但这种趋势不是线性的，而是具有阶段性、阶跃式的。

(2)高煤级煤的自由基浓度、线宽和兰德因子的演化具有较好的一致性，均在镜质体最大反射率分别为4 % 、6% 左右发生突变和转折。在镜质体最大反射率大于4% 之后，煤的化学结构的演化机制发生了根本性的转变，即由芳构化作用向环缩合作用、再到拼叠作用的转换，而环缩合作用和拼叠作用在化学结构演化方面与芳构化作用有着本质的区别。

(3)构造 – 热变煤的 $Ng$、$\Delta H$ 较其他两类煤显著减小，说明在构造应力特别是强烈的挤压或剪切应力作用下的高煤级煤化学结构的演化与地温梯度作用造成的煤变质作用具有类似的机制，但构造应力对基本结构单元稚理化发展、延展度的提高和定向性的增强则具有叠加效应，具有极其重要的超前演化作用。

**参考文献：**

[1] 曲星武，王金城. 煤的结构与变质因素的关系[J]. 煤田地质与勘探，1980，8(3)：20 – 28.

[2] 曹代勇，张守仁，任德贻. 构造变形对煤化作用过程的影响[J]. 地质论评，2002，48(3)：313 – 317.

[3] 李小明. 高煤级煤的变形 – 变质作用及其对地质环境条件的响应[D]. 北京：中国矿业大学，2007.

[4] 秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州：中国矿业大学出版社，1994.

[5] 曹运兴. 构造煤的动力变质作用及其危害性[D]. 北京：北京大学，1999.

[6] 郭德勇. 煤和瓦斯突出构造物理学研究[D]. 北京：中国矿业大学北京研究生部，1996.

[7] 姜波，秦勇. 变形煤的结构演化机理及其地质意义[M]. 徐州：中国矿业大学出版社，1998.

[8] 朱之培，高晋生. 煤化学[M]. 上海：上海科学技术出版社，1984.

[9] Maezono R, Ishihara S, Nagaosa N. Phase diagram of manganese oxides[J]. Physical Review, 1998, 58: 11583 – 11596.