



## 论文

## 不同变形机制构造煤大分子结构演化的谱学响应

李小诗, 琚宜文\*, 侯泉林, 林红

中国科学院计算地球动力学重点实验室, 中国科学院研究生院地球科学学院, 北京 100049

\* 联系人, E-mail: juyw03@163.com

收稿日期: 2011-12-27; 接受日期: 2012-05-07

国家自然科学基金(批准号: 40772135, 40972131, 41030422)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219601, 2006CB202201)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA05030100)资助

**摘要** 构造变形的机制不同对煤岩结构演化具有重要的控制作用, 而结构演化的不同会导致煤层气(瓦斯)赋存状态的变化. 本文通过对两淮煤田构造煤样品进行的 X 射线衍射分析, 并结合激光 Raman 光谱和傅立叶红外光谱的讨论, 深入研究了不同变质程度和变形机制构造煤的大分子结构以及官能团的演化响应及其机理. 结果表明, 由于变质程度和变形机制的不同, 构造煤大分子结构参数的演化趋势与原生结构煤参数有着明显的差别; 不同变形机制对各类官能团的脱落和大分子结构的缩聚有着不同的影响, 构造变形作用可以导致煤岩次生结构缺陷的产生并降低构造煤大分子结构稳定性; 由于不同变形机制引起的次生结构缺陷变化不同, 导致构造煤的大分子结构单元在堆砌方向和延展方向上出现了耦合互补式的演化过程; 由构造变形作用导致的化学结构的变化以及次生结构缺陷的产生是造成构造煤与原生结构煤大分子结构变化不同的主要原因.

**关键词**构造煤  
变质作用  
变形机制  
大分子结构  
次生结构缺陷

煤岩相比于一般岩石更易受温度、压力(尤其是构造应力)等环境条件的影响, 其纳米级孔隙结构是非常规能源-煤层气的重要赋存空间<sup>[1-4]</sup>. 煤的化学成分和大分子结构十分复杂, 是煤化学及煤层气赋存机理研究中最重要也是最复杂的基础性研究<sup>[5-11]</sup>. 近年来国内外一些学者分别采用 X 射线衍射、激光 Raman 光谱及傅立叶红外光谱(FTIR)等方法, 在煤结构和化学成分分析方面取得了显著进展<sup>[12-20]</sup>. 这些方法是进行煤大分子基本结构单元(BSU)以及化学成分综合分析的有效手段. 不同变质程度原生结构煤的化学结构具有不同的特征, 而且从低变质到中、高变质均呈现规律性变化<sup>[21-23]</sup>. 构造煤大分子结构演化进行的具体方式复杂多变, 作为煤层气重要赋存

空间的构造煤孔隙结构来说, 对这方面的研究也许可以揭示煤层气在其中赋存的机理. 受构造变形作用的影响, 不同变形机制(脆性变形、脆-韧性变形和韧性变形)煤的大分子结构演化过程也呈现不同的变化趋势<sup>[24]</sup>. 从构造煤的 XRD 图谱中分析可知, 因为构造变形作用的影响, 其结构变化相比于原生结构煤有着较大的差别<sup>[21,25-28]</sup>, 虽然对于构造煤的 XRD 和 Raman 研究已有一些进展, 但是有关不同变形机制构造煤的相关研究, 以及构造煤大分子结构和官能团的相互作用及演化过程和机理的分析则比较少见. 本文在 XRD 基础上, 结合 Raman 实验和 FTIR 的分析, 讨论了受不同变形机制影响的煤岩分子及官能团组成随变质程度的演化过程及其机理, 并从

大分子结构和次生结构缺陷的角度来对其进行探讨和分析, 这对于煤岩结构与变质变形环境的耦合关系以及煤层气赋存状态的研究具有重要的科学意义和应用价值.

## 1 研究区地质背景和样品选择

构造煤样品主要取自两淮(淮南-淮北)煤田二叠系煤层, 变质程度介于 0.7%~3.1%之间. 受中生代构造影响, 煤层多保存于断陷盆地内, 尤其是向斜部位. 含煤地层分布区, 构造作用对煤层结构产生了明显的破坏, 形成不同类型的构造煤<sup>[29]</sup>(图 1). 样品采样点包括淮北煤田宿北断裂以北的杨庄煤矿(简称 YZ, 下同)和石台煤矿(ST), 该区发育逆冲断层及与之伴生的线性褶皱; 宿北断裂以南的采样点有桃园煤矿(TY), 芦岭煤矿(LL), 临涣煤矿(LH), 许疃煤矿(XT)和海孜煤矿(HZ), 该区发育一系列 NNW-NE 向宽缓复式向斜和背斜, 西寺坡逆冲断层及其以东地带遭受的应力要远小于北部地区, 具有变形弱、构造简单、分带现象不明显的特征, 西寺坡逆冲断层以西褶皱以近 SN 向的短轴背、向斜为主, 且近 EW 向正断层也很发育, 对含煤地层切割强烈; 以及淮南煤田的潘集煤矿(SK), 淮南煤田构造变形相对较弱, 发育数个近 EW 的宽缓褶皱.

两淮煤田在晚中生代发生过多中-酸性岩浆侵入事件, 岩浆主要分布在宿北断裂以北, 而在宿北断裂以南则主要分布于许疃, 临涣及海孜煤矿附近. 侵入岩规模较小, 主要以岩床产出, 少数为岩株<sup>[30]</sup>, 所以淮北煤田宿北断裂以南的芦岭和桃园煤矿以及淮南煤田构造煤的形成主要是深成变质变形环境下动力变质作用的结果, 在最终构造变形前处于低煤级变质阶段. 而淮北煤田宿北断裂以北的杨庄、石台煤矿以及淮北煤田宿北断裂以南的海孜、临涣和许疃煤矿主要是在深成变质、岩浆热力变质及动力变质条件下形成的, 构造变形前处于中高变质阶段. 几个采样点周围较少的岩浆侵入, 不能形成区域性的岩浆热力场, 表明区内岩浆作用对含煤地层的影响有限, 可以导致该区煤层的变质作用, 但是不足以造成两淮地区煤岩如此巨大的煤级差异. 又由于煤层分布区构造破坏作用明显(图 1), 导致本文所采构造煤样品在正常演化序列的基础上叠加了构造变形作用, 造成煤级的差异.

脆性变形煤(SK04、TYM04, SK03, LLM01, HZM03, LHM12, STM02 等)主要受到不同程度的剪切、挤压或张裂作用; 韧性变形煤(LLM04, LHM02, LHM03, HZM10 等)则受到不同程度韧性剪切作用的影响. 而脆-韧性变形煤(LHM10, LHM14, LHM15 等)则处于脆性和韧性变形的过渡带, 受两者的双重影响.

共挑选样品 42 组, 样品选择主要考虑以下几方面因素: 煤的演化程度、煤的显微特征及煤岩组成因素, 并同时考虑构造变形机制. 所有样品在进行实验之前均进行了脱除矿物质和镜质组分离提纯两步前处理过程, 以排除其他因素的干扰, 提高实验的准确性. 构造煤样根据煤岩结构及成分形态等宏观肉眼观察以及微观扫描电子显微镜下观察到的特征, 按照据宣文等<sup>[24]</sup>提出的分类方案共划分出 3 个变形系列、6 种构造煤类型, 具体特征描述见表 1.

## 2 样品处理和测试方法

所采构造煤样品进行的前期处理包括两项: 一是用 HCl 和 HF 进行的脱矿物处理, 使其中矿物质含量降至最低(<1%), 减少对实验的影响; 二是用苯和 CCl<sub>4</sub> 进行的镜质组离心分离处理, 使样品的镜质组含量提高到 80%~99%之间, 能够更好的反应构造煤的特性.

为了更深入研究构造煤大分子结构随变质变形作用的演化, 本文对所有构造煤样进行了显微组分和镜质组反射率的测定, 其中 31 个样品进行了 XRD 实验, 32 个样品进行了 FTIR 实验, 并与本组 19 个 Raman 测试<sup>[28]</sup>进行对比分析.

(1) XRD 测试. X 射线衍射实验完成于中国地质大学(北京)地学实验中心粉晶 X 射线衍射实验室, 实验仪器为 D/Max-RC X 射线衍射光谱仪. 扫描范围为 2.5°~135°, 扫描方式是连续扫描, 分辨率  $2\theta = 0.002^\circ$ .

(2) FTIR 测试. 根据红外光谱图上吸收带的分析, 可用于确定煤中官能团类型及其随变质程度的变化<sup>[19,31]</sup>. 本次 FTIR 实验在北京大学分析测试中心红外光谱实验室美国 NICOLET 公司生产的 NICOLET 750 显微红外光谱仪上完成, 扫描范围: 4000~650 cm<sup>-1</sup>, 将微量纯样品放置在金刚石窗片表面上压平后进行测试.

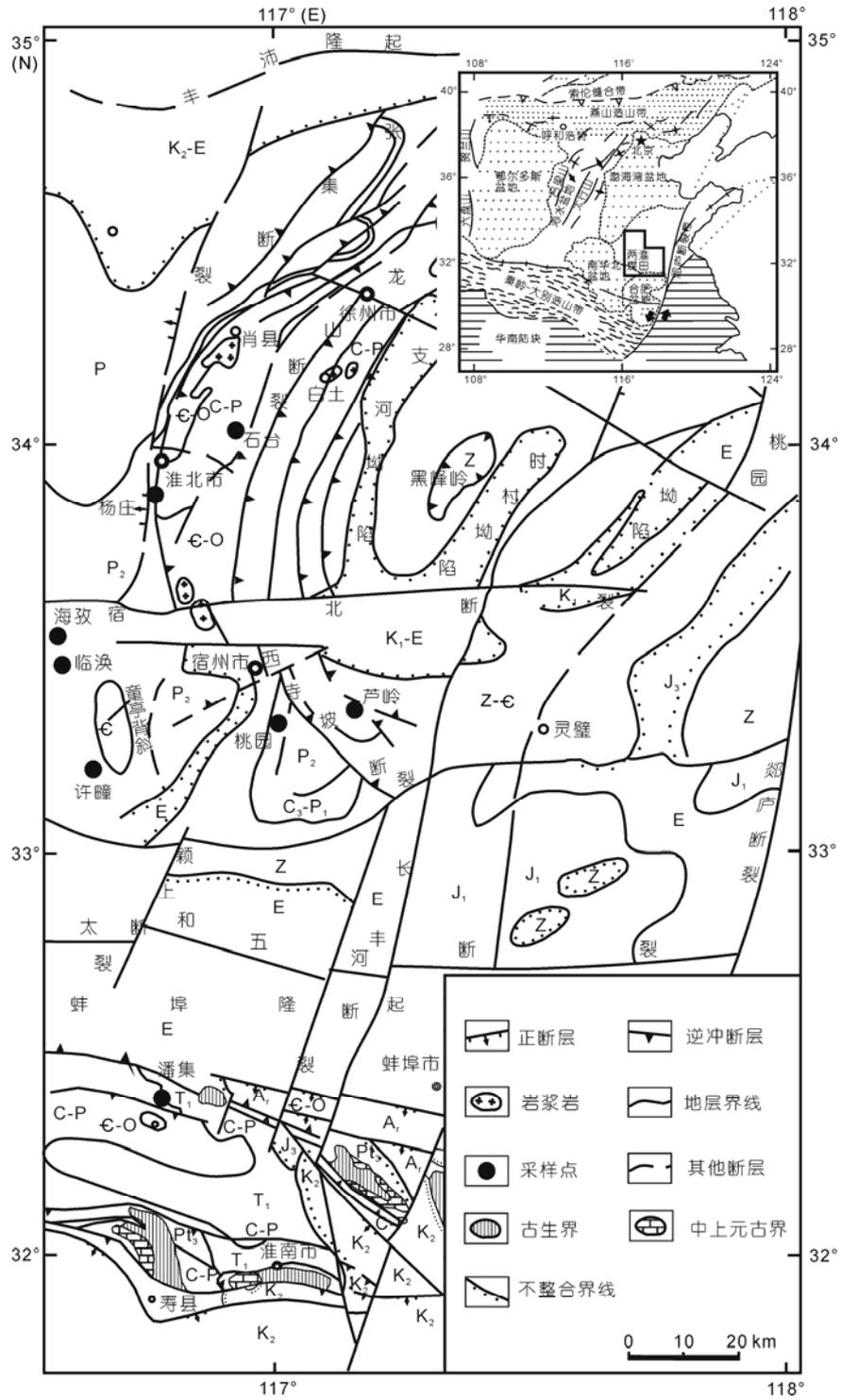


图 1 两淮煤田构造纲要及采样位置图(据文献[29]修改)

表1 构造煤样品的变形系列划分及依据

变形系列	煤岩类型	宏观结构				显微结构
		光泽	结构构造	构造裂隙揉皱	破碎程度	
脆性变形系列	碎裂煤	光亮煤、半亮煤	可见原生结构(如条带结构等), 层状构造保存较完好	裂隙、节理等构造, 至少两组以上裂隙	具贝壳状断口, 煤质较坚硬, 不易捏碎	原生结构层理保存较完好, 贝壳状断口和裂隙较发育, 断面平整, 鲜有细小碎粒
	碎斑煤	光泽较亮	原生结构、层理构造等遭到破坏, 常见碎斑结构, 块状构造	裂隙发育	煤质较硬, 可捏成>5 cm的棱角状碎块, 大小悬殊	裂隙发育, 颗粒大小悬殊, 偶见未受破坏的原生结构
	碎粉煤	光泽暗淡	不能区分煤岩成分, 看不到原生结构, 粉末状结构, 土状构造	裂隙较少	颗粒杂乱无序, 煤质疏松, 可捏成粉末状, 粒度<1 cm	煤颗粒较小, 大小较均匀
脆-韧性变形系列	鳞片煤	光泽暗淡	不能辨识煤岩成分, 原生结构消失	受强烈剪切作用, 呈鳞片状、碎粒状构造, 有时可见揉皱	煤质疏松, 手捏易成碎粒状或薄片、粉末状	鳞片结构发育, 颗粒呈薄片状, 略显透明, 可见揉皱构造
韧性变形系列	揉皱煤	光泽暗淡	煤岩成分及原生结构因强烈揉皱而不易区分, 形成揉皱状结构, 团块状构造	煤体揉皱	可捏成细小颗粒或薄片、粉末状	揉皱构造发育, 颗粒上也可见揉皱现象
	糜棱煤	光泽暗淡	呈现<1 mm的细粒状, 原生结构遭到破坏, 揉皱发育, 糜棱结构, 团块状构造	颗粒具有定向性, 有时可见流动构造	煤质一般被固结, 有一定强度, 但也可捏成细粒状或粉末	遭揉皱破坏程度较强, 孔隙发育, 颗粒呈弯曲特征, 煤岩成分混杂

### 3 结果与分析

不同变形机制构造煤的主要实验数据和测试结果见表2.

#### 3.1 XRD 参数特征

单元堆砌度  $L_c$  在一定程度上反映煤结构的有序化程度. 构造煤  $L_c$  总体上呈增加趋势, 但在不同阶段又呈现波状起伏变化的特点<sup>[21]</sup>. 从图 2(a)中可以看到, 随变质作用的升高, 构造煤堆砌度  $L_c$  总体表现为先升高后降低的趋势. 不同变形机制的煤变化有所不同, 随着变质作用的升高, 脆性变形和脆-韧性煤  $L_c$  先升高后降低, 韧性变形煤  $L_c$  随之升高. 而原生结构煤  $L_c$  在  $2.5\% < R_{o, \max} < 3.5\%$  范围内仍表现为升高的趋势<sup>[21,22,25]</sup>. 说明变形作用会影响到构造煤大分子结构的变化. 由于脆-韧性过渡系列样品较少, 无法在不同变质阶段过程中分析变形作用的影响, 所以不对其进行变形作用下的讨论(下同). 随着变形强度的升高,  $L_c$  在脆性变形煤中低或中高变质阶段均有先降

低后升高的趋势, 只是在中高变质阶段变化较明显; 而在韧性变形煤中低变质阶段  $L_c$  随之降低, 在中高变质阶段, 则表现为升高的趋势(图 2(c)).

延展度  $L_a$  随变质程度的升高先降低后升高(图 2(b)). 不同变形机制煤的  $L_a$  变化趋势基本一致, 只是变化幅度略微有所不同. XRD 各参数随变形强度的升高也有着明显不同的变化趋势, 随着变形强度的升高, 脆性变形煤中, 无论中低还是中高变质阶段,  $L_a$  均先降低后升高, 在中低变质阶段变化幅度较大; 而在韧性变形煤中, 中低变质阶段  $L_a$  随之升高, 而在中高变质阶段,  $L_a$  则先升高后降低(图 2(d)). 可以看到, 变质作用虽然对  $L_a$  产生了一定的影响, 但是主要的影响因素还是变形作用, 包括变形强度和变形机制. 由此可见, 构造变形作用是构造煤差异性演化的主要原因.

#### 3.2 Raman 参数特征

Raman 光谱中的 G 峰谱带与分子结构中的双

表 2 两淮煤田主要实验数据和测试结果

煤岩类型	样品编号	构造煤类型	$R_{o,max}$ (%)	$R_{o,min}$ (%)	$\Delta R_o^a$ / $R_{o,max}$	XRD 分析		FTIR 分析 <sup>b)</sup>				Raman 分析 <sup>c)</sup>	
						$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 2923	C=C 1600	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 1442	C-H 749	A <sub>G</sub>	A <sub>D</sub>
脆性变形	LHM06	碎裂煤	0.98	0.83	0.15	1.8005	4.2175	0.557	0.991	0.815	0.317	113967	55594
	HZM03	碎裂煤	1.93	1.67	0.13	3.8679	1.1279	0.344	0.994	0.822	0.348	515720	286732
	SK04	碎裂煤	1.00	0.91	0.09	1.5270	2.8544	0.522	0.998	0.920	0.369	115158	58378
	LHM12	碎斑煤	1.37	1.13	0.18	2.1050	1.5596	0.579	0.998	0.933	0.385	215980	131925
	STM02	碎斑煤	1.41	1.12	0.21	1.9491	1.2337	0.647	0.994	0.806	0.380	272570	153720
	TYM04	碎斑煤	0.95	0.80	0.16	1.2480	1.3303	0.504	1.000	0.895	0.176	137498	64296
	LLM10	碎裂煤	1.02	0.81	0.21	1.3263	1.1646	0.631	0.998	0.880	0.217	148902	68292
	SK03	碎粉煤	0.98	0.88	0.10	1.7860	1.4467	0.363	0.996	0.886	0.548	174251	78056
	XTM08	碎裂煤	1.92	1.63	0.15	2.3623	1.9374	0.260	1.000	0.910	0.500	499840	260745
	LLM01	碎粉煤	1.16	0.90	0.22	1.7711	1.5758	0.460	0.997	0.899	0.381	-	-
脆-韧性变形	XTM07	鳞片煤	1.07	0.84	0.21	2.1151	1.8346	0.600	0.999	0.955	0.303	364783	191683
	LHM14	鳞片煤	1.50	1.17	0.22	2.2142	1.2376	0.503	0.997	0.930	0.484	546521	335998
	LHM05	鳞片煤	3.01	2.34	0.22	1.9869	4.1236	0.496	0.997	0.853	0.390	462648	233501
	LHM10	鳞片煤	1.39	1.12	0.19	2.0241	1.4064	0.650	0.995	0.943	0.368	-	-
韧性变形	LHM04	揉皱煤	1.40	1.18	0.16	1.6463	1.2470	0.657	0.988	0.893	0.450	394537	202143
	LLM04	揉皱煤	0.83	0.60	0.28	0.9281	1.6361	0.547	0.999	0.918	0.282	324725	164211
	HZM10	糜棱煤	2.62	2.02	0.23	2.1468	1.6426	0.671	0.996	0.913	0.301	461139	157064
	LHM02	糜棱煤	1.38	1.08	0.22	2.1701	1.1011	0.582	0.998	0.946	0.385	-	-
	LHM03	糜棱煤	1.58	1.18	0.25	1.8156	1.2742	0.555	0.988	0.840	0.406	420961	229994
STM05	糜棱煤	1.66	1.12	0.33	2.2146	1.2776	0.491	0.997	0.992	0.455	511926	306591	

a)  $\Delta R_o = R_{o,max} - R_{o,min}$ ; b) FTIR 中部分数据来自文献[31]; c) Raman 数据来自文献[28]

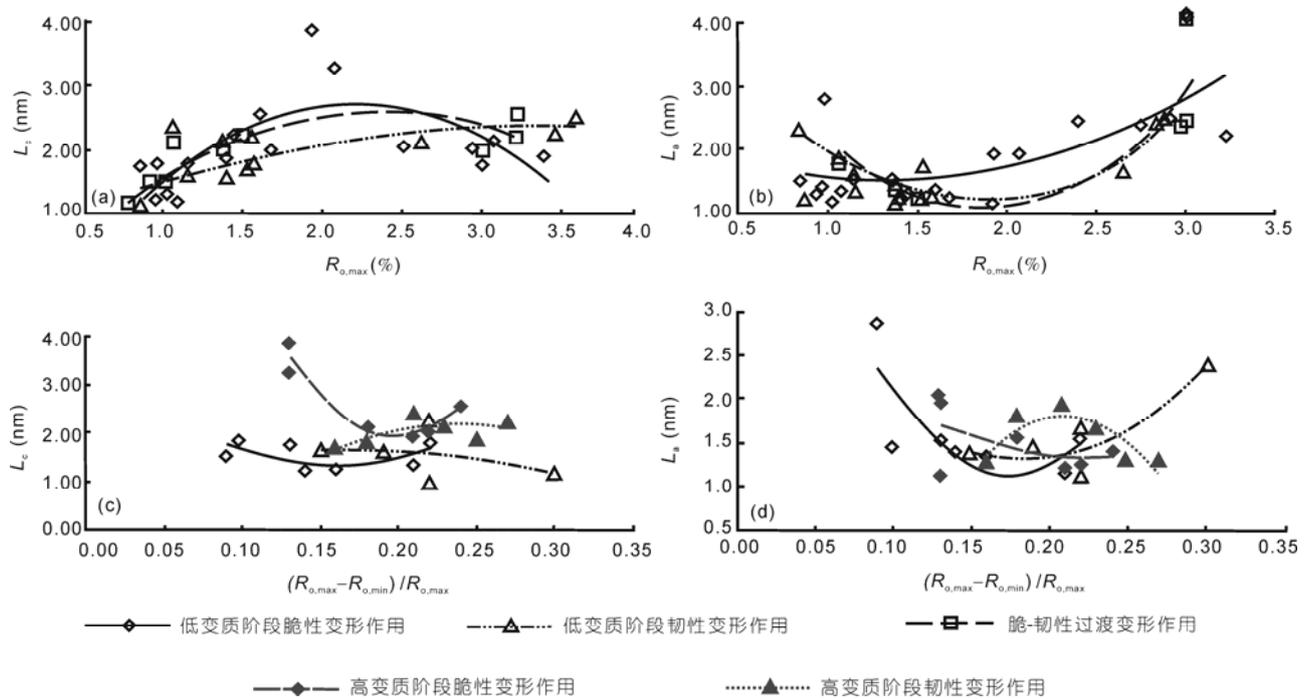


图 2 XRD 结构参数与变质变形程度的关系

(a)  $L_c$  与变质程度的关系; (b)  $L_a$  与变质程度的关系; (c)  $L_c$  与变形程度的关系; (d)  $L_a$  与变形程度的关系

碳原子键的变形振动有关. D 峰归属于非晶质石墨不规则六边形晶格结构的振动模式, 与分子结构单元间的缺陷有关<sup>[32]</sup>. 研究认为在地质环境下, 构造剪切应力作用和研磨过程的应力作用相似, 可以使煤基石墨产生次生结构缺陷<sup>[33]</sup>. 两淮系列构造煤样的 Raman 光谱主要有两个峰, G 峰和 D 峰, 分别位于 1590~1600 和 1340~1356  $\text{cm}^{-1}$ (图 3).

G 峰归属于芳香层面上 C=C 的变形振动, G 峰峰

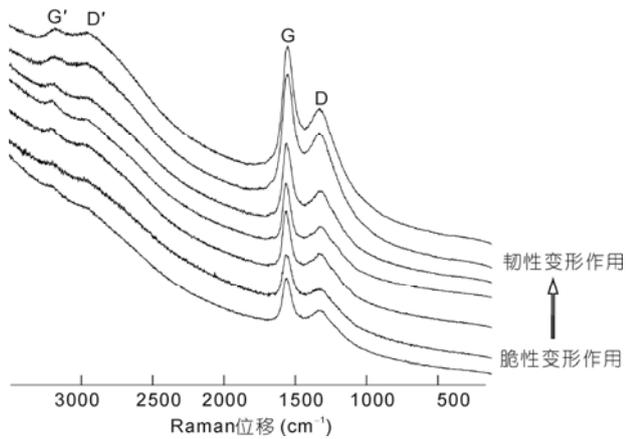


图3 构造煤 Raman 光谱特征(据文献[28])

面积  $A_G$  正比于大分子结构中芳环总量. D 峰归属于非晶质石墨不规则六边形晶格结构的振动模式, 与分子结构单元间的缺陷有关<sup>[33,34]</sup>. D 峰峰面积  $A_D$  的变化反映了煤大分子结构中缺陷的变化和结构单元有序程度的变化.

随着变质程度的升高, 脆性变形煤  $A_G$  和  $A_D$  均随之升高, 且两值总小于韧性变形和脆-韧性变形煤, 韧性变形煤和脆-韧性变形煤中  $A_G$  变化则比较平缓, 呈略微上凸的趋势,  $A_D$  变化幅度较  $A_G$  略大, 先升后降的趋势更加明显(图 4(a), (b)). 即脆性变形煤中的芳环总量和结构缺陷数随着变质程度的升高而增加, 且增加幅度较快, 韧性变形煤和脆-韧性变形煤的芳环总量和结构缺陷数则先增加后降低, 芳环总量的变化幅度较小.

随着变形强度的升高, 脆性变形煤  $A_G$  和  $A_D$  值均随之升高, 韧性变形煤  $A_G$  和  $A_D$  值先降低后升高, 且  $A_D$  变化较大(图 4(c), (d)). 脆性变形煤中形成的芳环总量和结构缺陷总体上要少于在韧性变形煤中形成的数量, 所以韧性变形对于构造煤大分子结构中的缩聚过程有着较大的促进作用<sup>[31]</sup>. 详细过程已在其他文章中已有所论述<sup>[31,35]</sup>, 在此不再赘述.

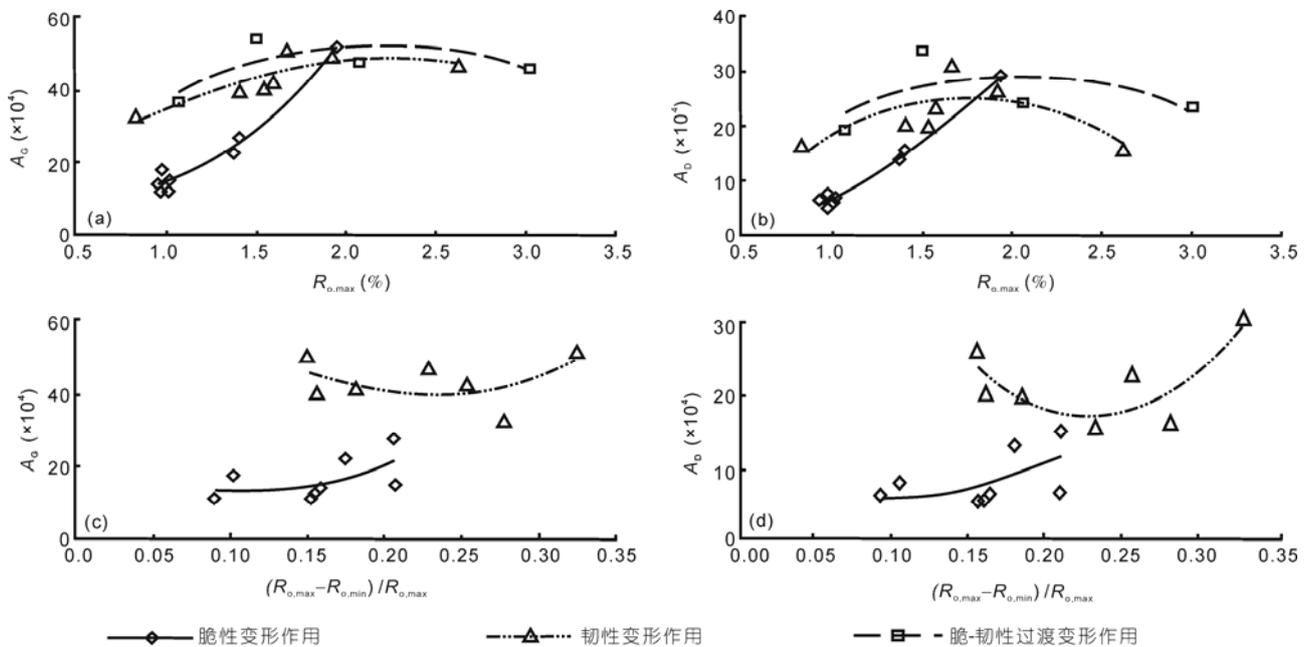


图4 Raman 参数与变质变形程度的关系(据文献[31]修改)

(a)  $A_G$  与变质程度的关系; (b)  $A_D$  与变质程度的关系; (c)  $A_G$  与变形程度的关系; (d)  $A_D$  与变形程度的关系

### 3.3 FTIR 参数特征

#### 3.3.1 芳香结构特征频率的变化

芳香结构特征频率包括芳环 CH 面外变形振动产生的 749, 810 和 871  $\text{cm}^{-1}$  的吸收频率; 芳环 CH 伸缩振动产生的 3049  $\text{cm}^{-1}$  的吸收频率和芳烃 C=C 骨架振动 1600  $\text{cm}^{-1}$ . 芳烃 C=C 骨架振动 1600  $\text{cm}^{-1}$  随变质程度的增加, 脆性变形煤和脆-韧性变形煤中几乎没有变化, 而在韧性变形煤中则有先降后升的趋势(图 5(a)). 芳环 CH 面外变形振动产生的 749, 810 和 871  $\text{cm}^{-1}$  的吸收频率在中变质阶段吸收最强(图 5(b)), 而脆-韧性变形煤中该频带没有明显变化. 由芳环 CH 的伸缩振动引起的 3049  $\text{cm}^{-1}$  的吸收频率, 虽然吸收强度较弱, 但在各个构造煤样品中都很明显, 吸收强度同样是中变质煤最高, 在低变质煤和高变质煤中则逐渐降低.

随变形强度的升高, 在中低变质阶段, 脆性变形煤中, 1600  $\text{cm}^{-1}$  特征频率的吸收强度先升高后降低, 749  $\text{cm}^{-1}$  特征频率的变化却与之相反, 呈现先降低后升高的趋势, 而在中高变质阶段, 1600 和 749  $\text{cm}^{-1}$  特征频率吸收强度的变化则与中低变质阶段时各自的

变化相反; 而在韧性变形作用中低变质阶段, 1600  $\text{cm}^{-1}$  特征频率的吸收强度先升高后降低, 且变化较脆性变形煤中更明显, 而 749  $\text{cm}^{-1}$  特征频率则表现为降低的趋势, 在中高变质阶段, 1600  $\text{cm}^{-1}$  特征频率的吸收强度随变形强度的升高而升高, 而 749  $\text{cm}^{-1}$  特征频率则先降低后升高(图 5(c), (d)).

#### 3.3.2 脂族结构特征频率的变化

2923 和 2862  $\text{cm}^{-1}$  是由脂族  $\text{CH}_2$  不对称伸缩振动和  $\text{CH}_3$  对称伸缩振动引起的, 其中, 2862  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_3$  对称伸缩振动表现为 2923  $\text{cm}^{-1}$  附近的肩吸收. 1442  $\text{cm}^{-1}$  主要来自烷链结构上的  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  不对称变形振动, 吸收强度随变质程度的变化不是很明显. 随着变质程度的升高, 脂族结构频带吸收强度的变化比芳烃结构的变化复杂, 变化幅度更大(图 5, 6). 脆性变形煤和韧性变形煤 2923  $\text{cm}^{-1}$  的吸收强度都表现为升高-降低的过程, 脆-韧性变形煤先降低后升高; 脆性和韧性变形煤 1442  $\text{cm}^{-1}$  吸收强度的变化不明显, 脆-韧性变形煤则表现为先降低后略微升高的趋势(图 6(a), (b)).

随着变形强度的升高, 脆性变形煤中低变质阶

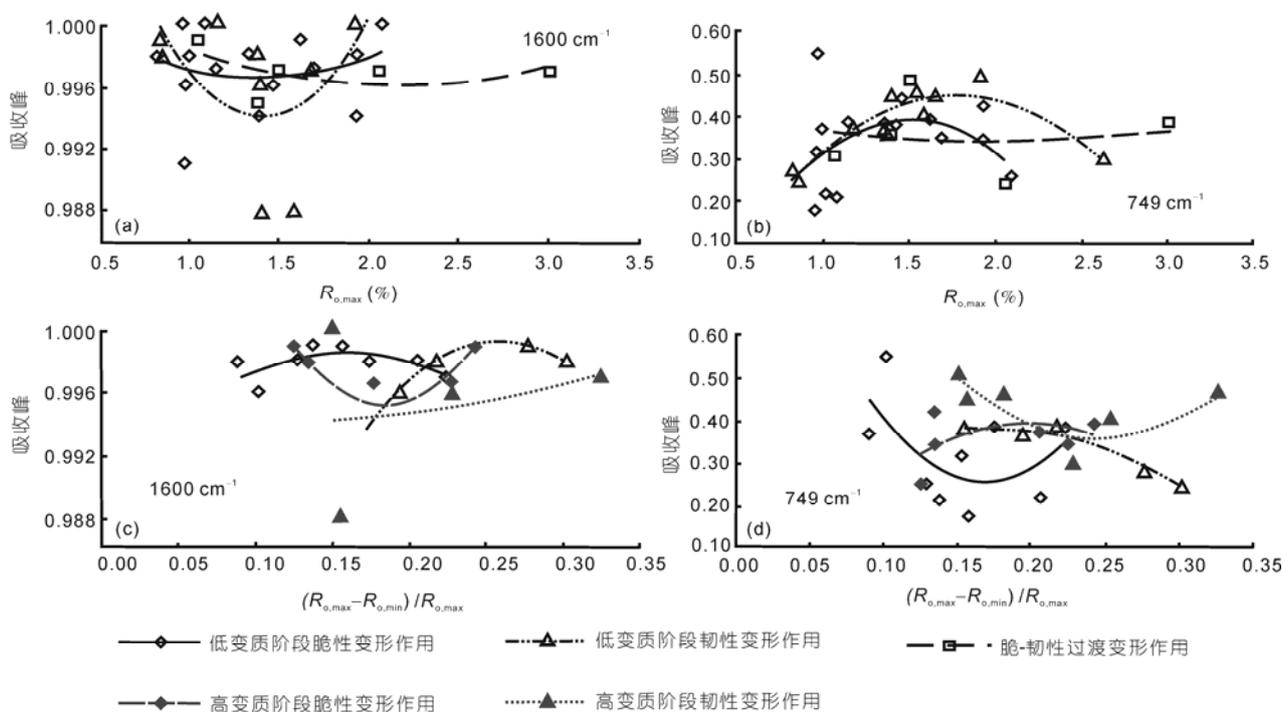


图 5 构造煤芳香结构吸收峰与变质变形程度的关系

(a), (b) 芳香结构吸收峰与变质程度的关系; (c), (d) 芳香结构吸收峰与变形程度的关系

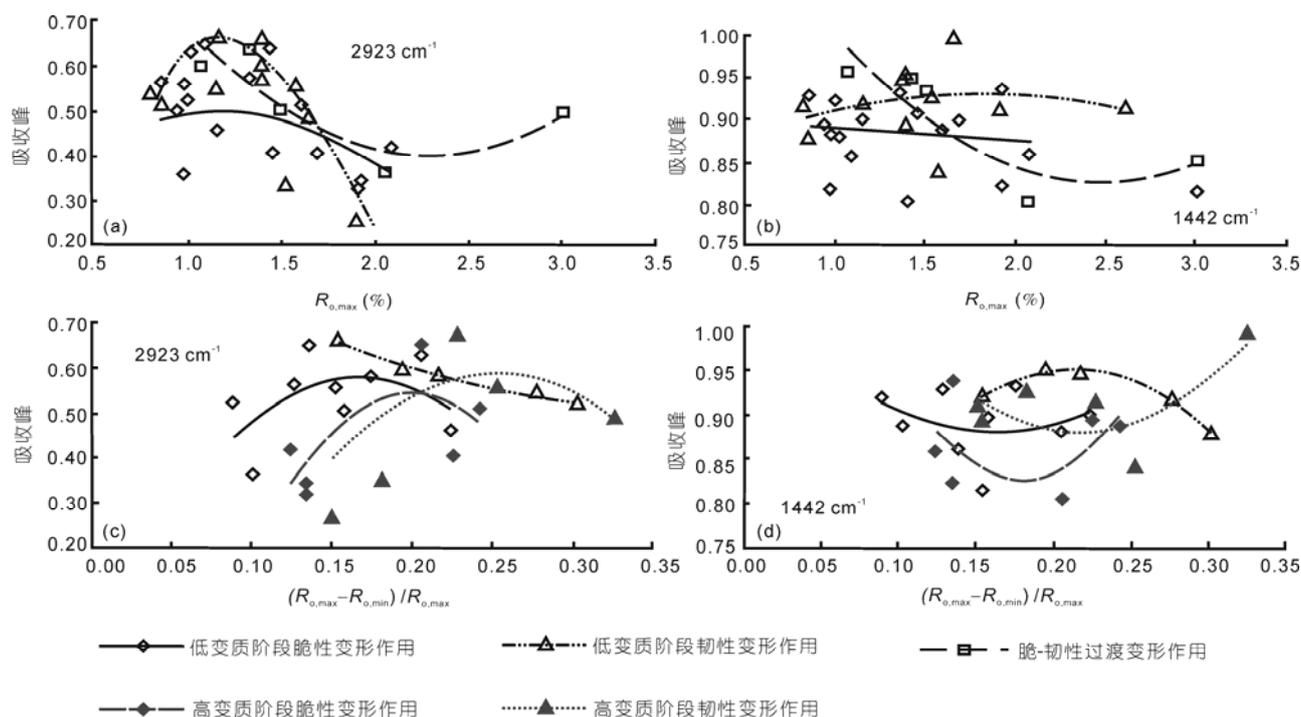


图6 构造煤脂族结构吸收峰与变质变形程度的关系

(a), (b) 脂族结构吸收峰与变质程度的关系; (c), (d) 脂族结构吸收峰与变形程度的关系

段,  $2923\text{ cm}^{-1}$  的吸收强度先升高后降低, 而  $1442\text{ cm}^{-1}$  则先降低后升高, 在韧性变形煤中,  $2923\text{ cm}^{-1}$  的吸收强度随之降低, 而  $1442\text{ cm}^{-1}$  则先升高后降低. 在中高变质阶段, 无论在脆性变形还是韧性变形作用下,  $2923\text{ cm}^{-1}$  的吸收强度均先升高后降低, 而  $1442\text{ cm}^{-1}$  的吸收强度则相反(图 6(c), (d)).

随着变质作用的进行, 不同变形机制煤的芳族和脂族结构吸收频率变化幅度虽有不同, 但趋势基本一致, 说明变质作用对其的影响不是很明显. 而随着变形强度的增加, 不同变形机制下的芳族和脂族结构吸收频率出现了不同的规律性变化, 并且基本呈互补演化的趋势发展, 说明影响芳族和脂族结构变化的主要原因是构造变形作用而非变质作用.

#### 4 构造煤大分子结构演化机理探讨

以往的 XRD 研究认为, 在变质程度升高的过程中, 大分子结构单元  $L_c$  与  $L_a$  均升高, 在延展方向和堆砌方向上都会进行芳环的缩聚反应<sup>[21,22,33,36]</sup>. 而两淮煤田构造煤大分子结构的演化却表现出很大的差

异,  $L_c$  与  $L_a$  随着变质程度的升高基本呈相反的变化趋势. 而随着变形程度的升高, 脆性变形煤中二者变化一致, 但在韧性变形煤中则有较大差异. 降解作用下, 构造煤大分子结构中的脂肪类官能团、烷烃支链和少量芳环结构在  $L_c$  与  $L_a$  方向上不同程度的断裂脱去(图 7(a), (c)), 会导致  $L_c$  与  $L_a$  的减小. 一部分断裂脱落的小分子会形成游离的气体而逸散, 另一部分脱落小分子则在缩聚作用下嵌入或拼接在  $L_c$  与  $L_a$  方向上, 导致二者增大. 当然不同变形变质阶段其变化不同(图 7(d)).

Raman 光谱中的 D 峰有两种, 一种是由于原生结构缺陷引起的, 其频率位于  $1370\text{ cm}^{-1}$  附近, 另一种是由次生结构缺陷引起的, 频率位于  $1360\text{ cm}^{-1}$  附近, 且该峰与构造应力作用密切相关<sup>[31,34]</sup>. 两淮系列构造煤样中 D 峰均分布在  $1360\text{ cm}^{-1}$  附近, 说明构造煤中存在由构造应力作用引起的次生结构缺陷(图 7(b)), 构造煤大分子结构中由局部定向和周边范围非定向排列的芳香层, 通过大分子结构单元位错及芳香层滑移等过程, 在芳环间及芳香层片间产生了次生结构缺陷, 且在不同变形作用下有不同的变化.

构造煤中次生结构缺陷的存在, 最初可以导致构造煤大分子结构稳定性的降低, 并促使脱落下来的脂肪类官能团和烷烃支链优先补充嵌入到次生结构缺陷中, 缩聚成芳环, 致使构造煤大分子结构的稳定性有所提高(图 7(d)).

FTIR 参数特征显示, 芳族结构和脂族结构基本呈现互补式的演化. 低变形变质环境下, 以降解作用为主, 构造煤大分子结构中脂肪类官能团、烷烃支链等小分子断裂脱落, 部分转换为气体逸散, 总体表现为脂族结构频带吸收强度的降低. 而随着变形变质作用的进行, 缩聚作用逐渐明显, 脱落的小分子会嵌入拼接或缩聚为芳环(图 7(c), (d)), 总体表现为芳族结构频带吸收强度的升高.

从以上 XRD, Raman 和 FTIR 的对比分析可知, 三个实验测试所得到的参数之间均有着密切的联系, 相互影响, 相互制约. 构造煤大分子结构演化之所以不同于原生结构煤, 就是由于构造变形作用引起的

化学结构的变化和次生结构缺陷的产生造成的. 随着变形变质作用的进行, 不同变形机制的构造煤大分子结构在次生结构缺陷的影响下发生着不同的变化. 为了更清楚的探讨构造煤大分子结构的演化机制, 我们将这一过程分为脆性变形和韧性变形作用来进行分析. 由于脆性变形煤中大分子结构演化在中低变质阶段和中高变质阶段的变化趋势一致, 所以将这两种情况放在一起讨论, 而在韧性变形煤中则分为中低变质阶段和中高变质阶段.

(1) 脆性变形阶段. 随着脆性变形强度的升高, 脆性变形使应力作用转换成了(摩擦)热能, 使分子(官能团)运动速度加快, 动能增加, 导致  $L_c$  和  $L_a$  方向上连接的脂肪类官能团、烷烃支链脱落以及稳定性较差的芳族 CH 基出现不同程度的断裂脱落, 不仅是构造煤变质作用的催化剂, 还可以促进大分子结构单元上降解作用的进行, 表现为  $L_c$  和  $L_a$  的降低, 此阶段由于应变速率较快而来不及形成芳环, 随着脆性

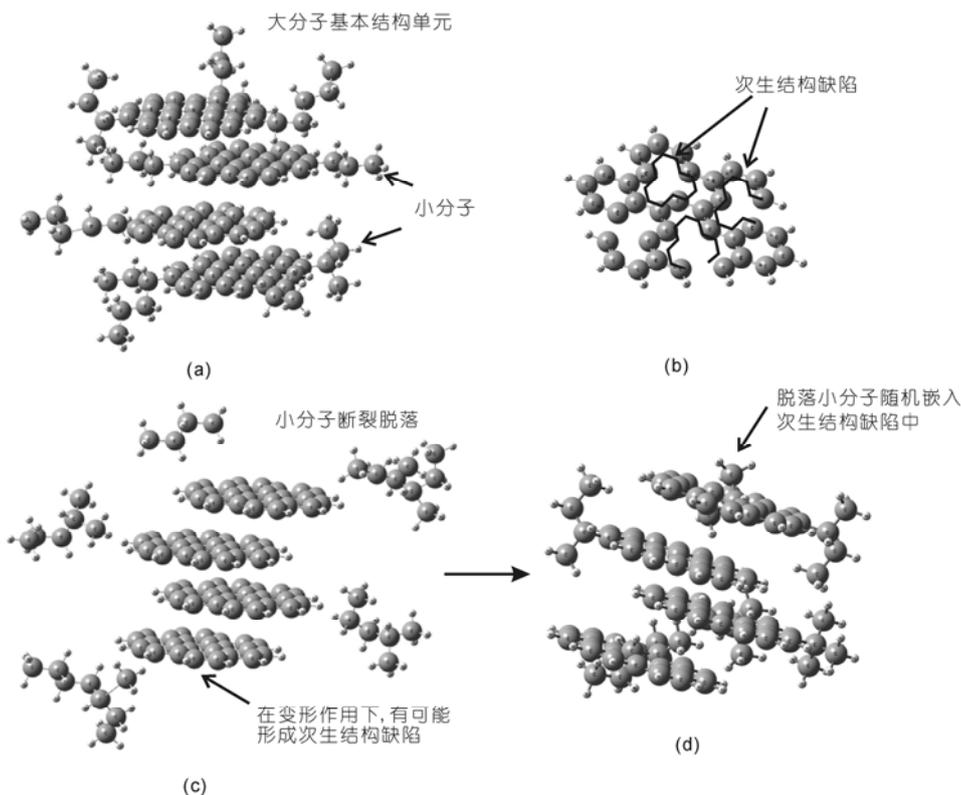


图 7 构造煤大分子结构次生结构缺陷示意图

(a) 煤岩大分子结构及脂肪类官能团、烷烃支链等小分子; (b) 构造煤中形成的次生结构缺陷; (c) 由于变质变形作用的进行而使脂肪类官能团、烷烃支链等小分子断裂脱落, 并在变形作用下形成次生结构缺陷; (d) 随着变质变形程度的升高, 脱落的小分子重新随机拼接在芳环结构或者次生结构缺陷中

变形强度的升高, 热能不断积累, 促使脂族结构官能团环化、芳构化增强并逐渐缩聚转化为芳环, 导致  $L_c$  和  $L_a$  的降低。

(2) 韧性变形中低变质阶段. 韧性变形煤中, 在中低变质阶段,  $L_c$  方向上的脂肪类官能团和烷烃支链等断裂脱落, 导致  $L_c$  降低, 由于韧性变形通过分子结构单元位错的增加积累转换成应变能, 同时又因为其应变速率较慢而导致降解下来的脂肪类官能团和烷烃支链等有充足的时间逐步在  $L_a$  方向上转换为芳环, 导致  $L_a$  升高, 芳族结构显著增多。

(3) 韧性变形中高变质阶段. 在中高变质阶段, 较缓慢的应变速率更使得脱落的小分子在  $L_c$  和  $L_a$  方向上向芳环转化, 并且反之又促进了缩聚作用的进行. 起初表现为  $L_c$  和  $L_a$  的升高, 而随着变形作用的增强和单元位错的增加累积, 而产生了次生结构缺陷. 次生结构缺陷的产生可以降低构造煤大分子结构的稳定性, 使侧链小分子选择性脱落, 嵌入次生结构缺陷中或缩聚成芳环, 导致构造煤大分子结构单元在  $L_c$  和  $L_a$  方向上的耦合互补式演化过程; 并且韧性变形比脆性变形更容易导致次生结构缺陷的形成。

## 5 结论

根据对两淮煤田构造煤样品进行的 X 射线衍射、Raman 光谱与傅立叶红外光谱的综合研究, 可以获得如下结果和认识。

(1) 不同变形变质环境下, 不同变形机制构造煤大分子结构参数有着其各自的发展趋势. 随着变形

强度的升高, 脆性变形煤在中低或中高变质阶段, 堆砌度  $L_c$  和延展度  $L_a$  均先降低后升高, 芳环总量( $A_G$ )和次生结构缺陷( $A_D$ )均略微升高; 韧性变形煤, 中低变质阶段  $L_c$  和  $L_a$  分别表现为降低和升高的趋势, 中高变质阶段  $L_c$  升高、 $L_a$  先升高后降低,  $A_G$  和  $A_D$  均先降低后升高. 且无论变质变形程度如何, 芳族和脂族频带的吸收强度基本均呈现互补的演化趋势。

(2) 不同变形机制的构造变形作用可以引起构造煤大分子结构的变化. 脆性变形作用主要将机械能转换成(摩擦)热能, 导致部分脂肪类官能团和烷烃支链等侧链小分子断裂脱落, 促进了降解作用的发生. 韧性变形煤通过大分子结构单元位错的增加积累转换成应变能, 在缓慢的变形过程中使部分降解的小分子逐步缩聚成芳环, 促进缩聚作用的进行。

(3) 在不同变形机制下, 次生结构缺陷的产生是导致构造煤大分子结构差异性演化的主要原因. 构造变形作用的影响下, 构造煤大分子结构中产生了次生结构缺陷, 且韧性变形比脆性变形更容易导致次生结构缺陷的形成. 次生结构缺陷的产生可以降低构造煤大分子结构的稳定性, 使侧链小分子选择性脱落, 嵌入次生结构缺陷中或缩聚成芳环, 导致构造煤大分子结构单元在  $L_c$  和  $L_a$  方向上的耦合互补式演化过程, 并影响到了构造煤官能团与大分子结构的具体降解和缩聚过程。

由此可见, 在不同变质变形作用下, 更深入地探讨构造煤大分子结构单元的差异性变化, 也许会成为煤与瓦斯突出及煤层气赋存机理研究的一个行之有效的途径。

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见。

## 参考文献

- 1 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 华北南部构造煤纳米级孔隙结构演化特征及作用机理. 地质学报, 2005, 79: 269–285
- 2 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 煤岩结构纳米级变形与变质变形环境的关系. 科学通报, 2005, 50: 1884–1892
- 3 Gan H, Nandi S P, Walker P L. Nature of the porosity in American coals. Fuel, 1972, 51: 272–277
- 4 IUPAC. Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl Chem, 1972, 52: 2201
- 5 Cao Y X, Alan Davis, Liu R X, et al. The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals—A possible indication of outburst potential. Int J Coal Geol, 2003, 53: 69–79
- 6 Cao Y X, Mitchell G D, Davis A, et al. Deformation, metamorphism of bituminous and anthracite coals from China. Int J Coal Geol, 2000, 43: 227–242
- 7 Li H, Ogawa Y, Shimada S. Mechanism of methane flow through sheared coals and its role on methane recovery. Fuel, 2003, 82: 1271–1279
- 8 蒋建平, 罗国焜, 康继武. 煤 X 射线衍射与构造煤变质浅议. 煤炭学报, 2001, 26: 31–34

- 9 曲星武, 王金城. 煤的 X 射线分析. 煤田地质与勘探, 1980, 8: 33–39
- 10 曹代勇, 张守仁, 任德贻. 构造变形对煤化作用进程的影响——以大别造山带北麓地区石炭纪含煤岩系为例. 地质论评, 2002, 48: 313–317
- 11 Levine J R, Davis A. The relationship of coal optical fabrics to Alleghanian tectonic deformation in the central Appalachian fold-and-thrust belt, Pennsylvania. Geol Soc Am Bull, 1989, 101: 1333–1347
- 12 翁成敏, 潘治贵. 峰峰煤田煤的 X 射线衍射分析. 地球科学(中国地质大学学报), 1981: 214–221
- 13 张代钧, 鲜学福. 煤微组分结构的 X-射线实验研究. 分析测试通报, 1991, 10: 32–35
- 14 Zickler G A, Smarsly B, Gierlinger N, et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Carbon, 2006, 44: 3239–3246
- 15 Yoshizawa N, Maruyama K, Yamada Y, et al. XRD evaluation of CO<sub>2</sub> activation process of coal- and coconut shell-based carbons. Fuel, 2000, 79: 1461–1466
- 16 Yoshizawa N, Maruyama K, Yamada Y, et al. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. Fuel, 2002, 81: 1717–1722
- 17 Takagi H, Maruyama K, Yoshizawa N, et al. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. Fuel, 2004, 83: 2427–2433
- 18 Lu L, Sahajwalla V, Kong C, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. Carbon, 2001, 39: 1821–1833
- 19 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构成分应力效应的傅里叶变换红外光谱研究. 光谱学与光谱分析, 2005, 25: 1216–1220
- 20 张代钧, 鲜学福. 煤大分子中官能团的红外光谱分析. 重庆大学学报, 自然科学版, 1990, 13: 6–7
- 21 据宜文, 姜波, 王桂梁, 等. 构造煤结构及储层物性. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2005
- 22 姜波, 秦勇, 宋党育, 等. 高煤级构造煤的 XRD 结构及其构造地质意义. 中国矿业大学学报, 1998, 27: 115–118
- 23 秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994. 85–93
- 24 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构-成因新分类及其地质意义. 煤炭学报, 2004, 29: 513–517
- 25 李小明, 曹代勇, 张守仁, 等. 不同变质类型煤的 XRD 结构演化特征. 煤田地质与勘探, 2003, 31: 5–7
- 26 Ju Y W, Li X S. New research progress on the ultrastructure of tectonically deformed coals. Prog Nat Sci, 2009, 19: 1455–1466
- 27 王丽, 张蓬洲. 煤的 XRD 的结构分析. 煤炭转化, 1997, 20: 50–53
- 28 林红, 据宜文, 侯泉林, 等. 脆、韧性变形构造煤的激光拉曼光谱特征结构成分响应. 自然科学进展, 2009, 19: 1117–1125
- 29 王桂梁, 曹代勇, 姜波, 等. 华北南部的逆冲推覆、伸展滑覆与重力滑动构造. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1992
- 30 韩树葵. 两淮地区成煤地质条件及成煤预测. 北京: 地质出版社, 1990
- 31 李小诗, 据宜文, 侯泉林, 等. 煤岩变质变形作用的谱学研究. 光谱学与光谱分析, 2011, 31: 2176–2182
- 32 罗颢飞, 李文华. 中低变质程度煤显微组分大分子结构的 XRD 研究. 煤炭学报, 2004, 29: 338–341
- 33 Nakamizo M, Kammereck R, Walker P L J R. Laser Raman studys on carbons. Carbon, 1974, 12: 259–267
- 34 Zheng Z, Chen X H. Raman spectra of coal-based graphite. Sci China Ser B, 1994, 24: 640–647
- 35 曹代勇, 李小明, 张守仁. 构造应力对煤化作用的影响——应力降解机制与应力缩聚机制. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33: 59–68
- 36 据宜文, 王桂梁, 姜波, 等. 浅层次脆性变形域中煤层韧性剪切带微观分析. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33: 626–635