

# 罗城煤田早石炭世热液变质煤的地球化学研究\*

## A Geochemical Study on Hydrothermal Matamorphic Coals of Early Carboniferous Epoch in Luocheng Coalfield

陈儒庆 吴海鸥 林刚  
Chen Ruqing Wu Hai'ou Lin Gang

(桂林工学院隐伏矿床预测研究所 桂林市建干路 12 号 541004)  
(Institute of Hidden Deposit Prognostication Geology, Guilin  
College of Technology, 12 Jiangan Road, Guilin, Guangxi, 541004)

**摘要** 热液变质煤与其围岩相比, 具有高得多的含脉率。古植物生长具“喜基性成分”的特征。随生物地球化学作用增强, 大多数微量金属元素含量升高。随煤变质程度升高,  $|\delta^{13}C|$ 、(002) 和 (10 $l$ ) X 射线衍射峰的半高宽、红外光谱吸收峰和喇曼光谱散射峰的数目降低, 活泼元素的含量、煤结构单元的  $L_c$  值和  $L_a$  值增大。

**关键词** 热液变质煤 地球化学 化学结构 广西

**Abstract** The vein-bearing content of hydrothermal metamorphic coal is much greater than that of its wall rock. Paleo-plants possess characteristic of “basicphilic” components during their growth. The contents of most trace metal elements in coals, such as rare-earth element, indium, copper, molybdenum and nickel, will increase with biogeochemical processes. As the rank of metamorphosed coal is high, the absolute value of  $\delta^{13}C$ , the widths of halfheight of (002) and (10 $l$ ) X-ray diffraction peaks, the numbers of ultrared spectral absorption peak and Raman spectral scattered peak will decrease, and the content of active elements,  $L_a$  and  $L_c$  of coal texture units will increase.

**Key words** Hydrothermal metamorphic coal, geochemistry, chemical construction, Guangxi

### 1 煤田地质概况

广西罗城煤田位于雪峰山地体与湘桂中部地体间断裂带上。地体在增生期后稳定陆缘沉积时期, 因地体间断裂带的构造软弱性而发展成为沉积盆地, 该盆地发育成广西最大的早石炭世煤田——罗城煤田。增生期后的岩浆活动不甚发育, 但热液活动却十分强烈和频繁, 煤层及其围岩中见大量的种类复杂的多期次活动的热液脉体。本煤田含煤岩系为下石炭统寺门组, 如图 1 所示, 煤系向东向南显著变薄, 呼略矿、桥头矿和插花矿的煤层厚度较大, 主采煤层为一煤组, 是本次研究的主要对象。一煤组位于煤系中下部, 全厚 1.10~6.51 m, 纯煤厚 0.45~2.38 m。煤种为无烟煤, 呈灰黑色, 半金属光泽, 硬度大, 性脆, 密度 1.54~1.61 g/cm<sup>3</sup>; 显微煤岩类型以凝胶化组分为

主, 占 70%~85%, 次为丝炭化组分, 无机矿物约占 15%。

### 2 煤层及围岩热液活动特征

#### 2.1 煤中热液脉体

煤中热液脉体十分发育, 种类繁多, 按形成的先后次序描述如下。

##### 2.1.1 石英脉

脉宽 0.03~>10 mm, 延长 0.62~24.48 mm, 含脉率 0.69~1.03 条/mm<sup>2</sup>。脉体多顺层层面分布, 主要由石英和残留煤线组成。残留煤线发生强烈的塑性变形而呈蝌蚪状、透镜状。石英呈半自形—自形粒状和柱状, 晶粒粗大, 多垂直脉壁生长构成梳状结构; 较粗大的石英晶体常见波状消光、不均匀消光和亚颗粒等塑性变形现象, 含绿泥石、方解石、石英和煤粒包裹体。

##### 2.1.2 绿帘石脉

脉宽 0.02~0.04 mm, 延长 0.15~1.54 mm, 含脉率 0.34~1.89 条/mm<sup>2</sup>。脉体分布于煤粒内或煤与

1994-04-09 收稿。

\* 国家自然科学基金资助项目和气体地球化学国家重点实验室资助项目。

围岩的接触带上,全部由绿帘石组成。绿帘石呈鳞片状、纤维状,斜交脉壁生长构成斜梳状构造,是同构造作用的产物。

### 2.1.3 绿泥石脉

脉宽 0.0009~0.155 mm, 延长 0.048~3.85 mm, 含脉率 0.69~48.27 条/mm<sup>2</sup>。分布于早期石英脉中的绿泥石脉,与煤中绿泥石脉相比,具有脉宽大、延伸长、含脉率低的特点。脉体呈透镜体、长透镜状和脉状,平行排列或侧幕排列,全部由绿泥石组成。

### 2.1.4 方解石脉

脉宽 0.0009~1.54 mm, 延长 0.04~5.81 mm, 含脉率 0.34~297.38 条/mm<sup>2</sup>。脉体多沿层理方向将煤分割成似层状的长透镜状,由方解石和少量石英组成。

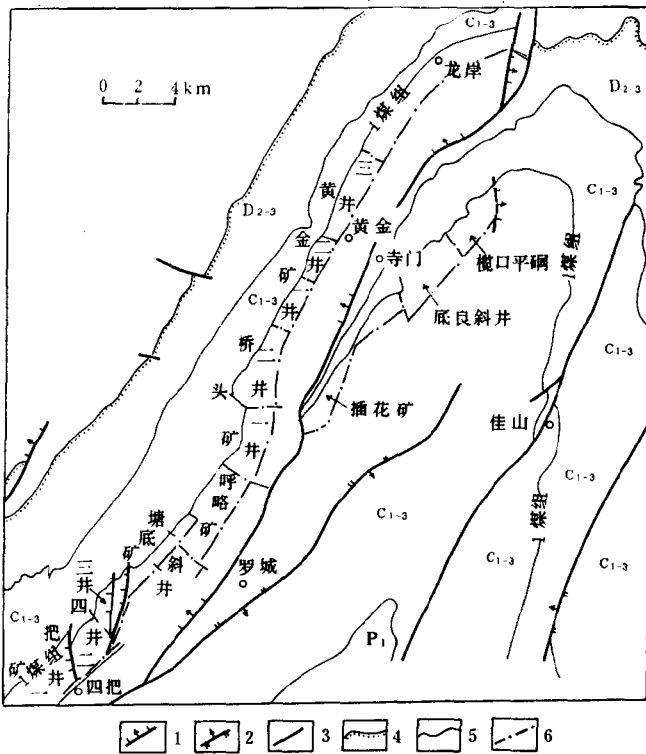


图 1 广西罗城煤田地质简图

Fig. 1 A geological outline map of Luocheng coalfield, Guangxi  
 1. 下二叠统 Lower permian; 2. 下石炭统至上石炭统 Lower to upper carboniferous; 3. 中泥盆统至上泥盆统 Middle to upper devonian; 4. 正断层 Normal fault; 5. 逆断层 Reverse fault; 6. 性质不明断层 Unidentified fault; 7. 地层不整合界线 Unconformity interface; 8. 地质界线 Line of geological limitation; 9. 矿井分界线 Line of mining shaft

## 2.2 围岩热液活动特征

### 2.2.1 蚀变作用

围岩蚀变作用较为强烈,以绿泥石化为主。绿泥石多呈片状、鳞片状分布于泥晶灰岩或碳质页岩中。

### 2.2.2 热液脉体

按形成的先后次序描述如下。

#### 2.2.2.1 绢云母脉、绢云母石英脉、石英绢云母脉

这 3 种脉体同时形成,仅在矿物成分和含量上有所区别。脉宽 0.06~0.40 mm, 延长 0.34~1.54 mm, 含脉率 0~0.69 条/mm<sup>2</sup>。脉体由绢云母 (25%~100%) 和石英 (0~75%) 组成。

#### 2.2.2.2 石英脉

脉宽 0.02~1.76 mm, 延长 4.62~20.02 mm, 含脉率 0.17~0.69 条/mm<sup>2</sup>。脉体呈脉状、网脉状,切割早期形成的绢云母脉和绢云母石英脉并使之发生位移。脉体全部由石英组成。

#### 2.2.2.3 绿泥石脉

脉宽 0.024~1.23 mm, 延长 0.15~19.04 mm, 含脉率 0.17~2.07 条/mm<sup>2</sup>。脉体呈透镜状、长透镜状、脉状,平行分布或侧幕分布。脉体几乎全部由绿泥石组成。

#### 2.2.2.4 方解石脉

脉宽 0.02~1.76 mm, 延长 4.62~20.02 mm, 含脉率 0.17~0.69 条/mm<sup>2</sup>。脉体全部由方解石组成,方解石呈它形粒状和自形柱状。

## 3 热液变质煤的地球化学特征

### 3.1 生物地球化学作用

若按 SiO<sub>2</sub> 含量进行岩石分类的话,煤灰总是属于超基性岩类或基性岩类,从这个意义上来说,古植物生长过程中的成土母岩均为超基性岩或基性岩。但这与地质事实不符,花岗岩是大陆壳最主要的岩石,也是地球上最主要的成土母岩,在华南地区更是如

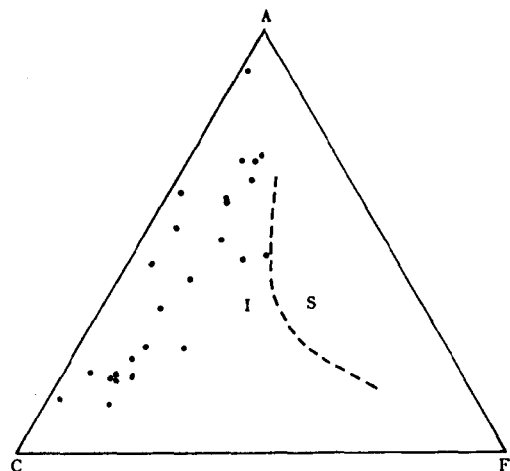


图 2 罗城煤田早石炭世煤的 ACF 图

Fig. 2 An ACF diagram of Early Carboniferous coals in Luocheng coalfield

此。我们认为，煤灰成分与成土母岩的不一致性，是生物地球化学作用的结果。古植物在生长发育过程中，随物种、环境、气候等内因和外因的变化而选择性地吸收土壤中的化学成分，造成了古植物体内成分与成土母岩成分相异的现象；尽管成煤过程中或多或少地混入成土母岩的碎屑，但在煤灰分含量不高的情况下，这种碎屑的成分依然改变不了煤灰的“基性”特征。

### 3.2 岩石化学特征

如图2所示，罗城煤田早石炭世煤煤灰的投影点全部落在ACF图的I区内，与除煤之外的正常沉积岩正好相反（全部落在S区），若不考虑生物地球化学作用的影响，可以认为煤灰成分是基性的或I-型花岗岩的。华南地区在早石炭世以前，很少发育基性岩和I-型花岗岩，煤灰的基性或I-型花岗岩的特征显然是生物地球化学作用的结果。

表1 罗城煤田早石炭世原煤（一煤）煤灰化学成分

Table 1 Chemical compositions of Early Carboniferous coals (Seam 1) in Luocheng coalfield

采样地点 Sampling point	可燃基挥发分 $V_{sur}$ (%)	灰分 $A_d$ (%)	原煤煤灰化学成分(%)及岩石化学参数 Chemical compositions and petro chemical parameters of raw coal ash													备注 Note				
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	A/NKC	Na/K		Si/Al	Mg/Ca	C/ACF	
塘北矿 Tangbai Mine	7.55	16.64	45.90	38.48	6.67	0.20	1.93			0.76		1.09	10.97		1.01	0.14	0.08	①		
四把矿 Siba Mine	7.40	15.87	15.17	10.08	32.78	1.01	20.00	0.53		0.38		18.18	0.27		1.28	0.07	0.76	①		
	10.68	19.14	25.97	8.62	28.97	0.56	28.37	0.40		0.51		1.61	0.17		2.56	0.03	0.85	①		
插花矿 Chahua Mine	6.50	12.46	18.02	10.34	34.82	2.83	19.28	0.40		0.60		14.70	0.29		1.48	0.20	0.67	①		
	6.65	11.22	16.39	7.84	33.43	3.09	25.47	0.40		0.50		16.43	0.17		1.77	0.17	0.75	①		
		10.30	10.99	7.31	44.03	2.00	17.33			0.55		14.89	0.23		1.28	0.16	0.72	①		
	2.42	3.81	47.05	20.86	15.12	2.38	6.84	0.62	0.92	0.78		4.36	1.44	1.02	1.91	0.48	0.33	①		
	2.15	2.31	50.54	21.49	13.94	1.67	5.14	0.52	0.84	1.14		3.33	1.93	0.94	2.00	0.45	0.28	①		
	9.73	14.46	18.70	15.32	54.81	1.30	5.45	1.82	1.04	1.22	0.26	0.078		1.09	2.66	1.04	0.33	0.41	②	
呼略矿 Hulue Mine	7.55	19.09	39.65	17.99	23.00	1.37	10.26	0.58		0.60		7.99	0.92		1.87	0.19	0.45	①		
	6.14	18.05	40.85	17.59	23.53	0.70	10.34	0.41		0.74		7.06	0.90		1.97	0.10	0.50	②		
	3.41	7.72	57.87	18.25	14.83	0.25	5.56	0.34	0.56	1.20		2.36	1.62	0.92	2.69	0.06	0.36	①		
	3.21	10.64	54.03	19.17	13.55	0.71	7.47	0.40	0.56	0.14		4.18	1.29	1.09	2.39	0.13	0.41	①		
	2.97	3.12	35.13	25.50	30.11	0.71	1.77	1.77	1.06	2.52	0.35	0.071		3.50	2.54	1.20	0.56	0.12	②	
桥一矿 Qiaoyi Mine	4.27	16.86	58.88	6.53	16.30	1.16	7.17	0.74		0.97		4.38	0.46		7.65	0.23	0.61	①		
	5.40	11.52	39.86	10.66	23.26	2.18	16.30	0.41		0.54		9.60	0.35		3.17	0.19	0.66	①		
		13.06	27.19	8.12	27.57	1.77	18.10			0.50		12.12	0.23		2.84	0.14	0.72	①		
	3.06	7.87	58.07	20.93	11.95	1.12	1.97	2.84	1.68	0.92		1.95	2.08	2.57	2.35	0.79	0.17	①		
	3.38	7.94	60.12	18.89	10.46	1.57	2.96	0.49	0.88	1.22		1.75	2.65	0.85	2.70	0.74	0.20	①		
	8.44	32.73	46.38	9.05	34.48	3.44	5.17	0.34	0.59	0.23	0.19	0.127		0.85	0.88	4.35	0.93	0.36	②	
桥二矿 Qiao'er Mine	4.15	6.93	23.40	15.23	33.17	2.02	12.82	0.17		1.77		8.20	0.65		1.30	0.22	0.54	①		
	6.02	9.60	22.38	12.30	26.51	2.52	24.17	0.40		0.20		12.37	0.28		1.54	0.15	0.71	①		
		8.36	17.69	9.22	47.36	3.22	11.12			0.73		6.27	0.46		1.63	0.40	0.54	①		
	2.73	7.87	66.11	17.84	8.07	1.27	1.90	0.53	0.92	1.22		0.89	3.35	0.88	3.14	0.93	0.15	①		
	2.57	6.46	63.14	16.06	12.85	0.91	2.25	0.44	0.72	1.26		0.96	2.87	0.93	3.34	0.56	0.20	①		
			5.29*	11.76*	38.42*	15.35*	24.86*	1.64*	10.76*	0.69*	0.89*	0.84*	0.27*	0.092*	7.03*	1.56*	1.39*	2.34*	0.33*	0.46*

\* 同栏数据平均值 Means within the same column.  $V_{sur}$  = Volatile component of combustible radical;  $A_d$  = Ash content; ①资料摘自煤炭工业部，1988，全国煤质资料汇编（第26分册）The data are from The compilation of National Coals (Vol. 26) edited by The Ministry of Coal Industry in 1988; ②由北京大学地质系分析测试中心于1991年测试 Tested by the Center of Instrumental Analysis of Department of Geology of Beijing University in 1991.

表2 罗城煤田早石炭世煤和煤灰中微量元素含量

Table2 Trace Element contents of Early Carboniferous coals and coal ashes in Luocheng coalfield

煤层 Seam	样号 Sample number	岩性 Lith- ology	Ad (%)	In (ppm)	Y (ppm)	Ge (ppm)	Yb (ppm)	Ga (ppm)	Zr (ppm)	Cu (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	F (ppm)	Cl (ppm)	I (ppm)	Hg (ppb)	备注 Note		
0煤 Seam 0	850774	煤 Coal	14.41	2	23	0	2	3	62	9	2	13	1						133					①	
		煤灰 Coal ash	14.41	12	159	0	12	22	432	60	14	88	10												①
	850776	煤 Coal	47.55	3	62	0	5	13	256	0	0	30	10						199						①
		煤灰 Coal ash	47.55	7	130	0	10	27	540	0	0	64	20												①
一煤 Seam 1	850771	煤 Coal	16.06	2	16	0	1	3	54	11	2	15	6						158						①
		煤灰 Coal ash	16.06	11	100	0	9	19	335	68	10	96	40												①
	850772	煤 Coal	15.52	2	25	1	2	4	60	13	3	9	3						110						①
		煤灰 Coal ash	15.52	13	161	5	13	23	387	82	20	58	20												①
	850777	煤 Coal	19.63	3	33	6	3	11	135	22	5	23	4						118						①
		煤灰 Coal ash	19.63	15	169	30	16	55	684	113	26	117	20												①
	910916-1	煤 Coal	32.73								0.00	0.70		11.65	31.53	0.68	1.62	10.74	58.17	<100	766	2.674	96.0		②
		煤灰 Coal ash	32.73								0.00	2.13		33.59	96.33		4.95	32.81	177.73						②
	910916-2	煤 Coal	14.46								0.00	0.34		6.60	0.00	0.57	0.39	2.86	103.93	<100	372	7.000	72.5		②
		煤灰 Coal ash	14.46								0.00	2.35		45.64	0.00		2.70	19.78	718.74						②
	910916-3	煤 Coal	3.12								42.19	0.31		198.89	98.89	5.65	0.16	18.76	216.38	<100	2396	4.174	43.1		②
		煤灰 Coal ash	3.12								1352	9.94		6375	3163		5.13	601	6935						②
二煤 Seam 2	850773	煤 Coal	34.63	3	38	0	3	8	118	3	1	31	10						298						①
		煤灰 Coal ash	34.63	9	110	0	9	22	340	8	4	89	30												①
	850775	煤 Coal	40.15	2	36	0.4	4	14	155	4	0	26	4						474						①
		煤灰 Coal ash	40.15	6	89	1	9	34	389	9	0	65	10												①
三煤 Seam 3	850778	煤 Coal	24.21	3	28	5	3	10	77	29	3	17	5			12			262						①
		煤灰 Coal ash	24.21	13	115	19	12	43	320	119	13	70	20			50									①
	850779	煤 Coal	9.57	2	15	2	2	4	59	18	3	10	2			5			91						①
		煤灰 Coal ash	9.57	19	155	24	16	42	624	185	29	109	20			50									①

①资料摘自广西煤炭科学研究所, 1988, 广西煤中伴生元素分析结果表(未刊) The data are from The Analytic Results of Associated Elements in Coal in Guangxi (unpublished) written by Guangxi Coal Research Institute in 1988; ②由中南工业大学分析测试中心于1991年测试, Tested by the Center of Instrumental Analysis, Central South University of Technology in 1991

从表1可以看出,一煤的 $\text{SiO}_2$ 平均含量小于45% (超基性成分)。 $\text{SiO}_2 > 45\%$ 的样品有两种,一为灰分较低( $A_d < 8\%$ )的样品,可能是生物地球化学作用强度较大,古植物生长过程中吸收 $\text{SiO}_2$ 较多的缘故;二为灰分较高( $A_d > 10\%$ )的样品,可能是陆缘石英碎屑含量较高或热液成因的石英脉体较发育的缘故。从古植物生长“喜基性成分”的特征看,A/NKC应小于1.0,50%以上样品的A/NKC值确实如此,但由于煤灰中混入的沉积物碎屑具有较高的A/NKC值(1.29~10.37),而使得A/NKC平均值远大于1.50。同样,喜基性成分的煤灰,其C/ACF值亦应较小( $< 0.30$ ),但由于热液成因的方解石脉在煤中比较发育,使得CaO含量增大,如一煤煤灰的CaO平均含量高达10.76%,C/ACF值随之升高。

### 3.3 微量元素特征

一般说来,生物地球化学作用强度越大,煤灰分越低。据表2资料,对0煤、一煤、二煤、三煤的煤灰中微量元素与灰分( $A_d$ )进行一元线性回归分析,结果如下:

$$\text{In} = -0.26A_d + 18.08 (n=9, r=-0.85),$$

$$\text{Y} = -1.25A_d + 162.79 (n=9, r=-0.55),$$

$$\text{Ge} = -0.40A_d + 18.60 (n=9, r=-0.43),$$

$$\text{Yb} = -0.13A_d + 15.10 (n=9, r=-0.63),$$

$$\text{Ga} = 0.11A_d + 34.71 (n=9, r=-0.12).$$

$$\text{Zr} = -1.43A_d + 485.42 (n=9, r=-0.14),$$

$$\text{Cu} = -15.42A_d + 515.89 (n=12, r=-0.55),$$

$$\text{Mo} = -0.46A_d + 21.35 (n=12, r=-0.62),$$

$$\text{Ni} = -0.83A_d + 104.47 (n=9, r=-0.52),$$

$$\text{Pb} = -63.32A_d + 1989.33 (n=9, r=-0.46),$$

可以看出煤灰中绝大多数微量元素随煤灰分含量的降低而升高,反映出生物地球化学作用越强,吸收进古植物体内的微量金属元素越丰富。其中,In、Y、Yb、Cu、Mo、Ni分别与 $A_d$ 的线性关系比Ge、Ga、Zr、Pb分别与 $A_d$ 的线性关系好。

煤中有些微量元素,尤其是那些较活泼的金属或半金属元素,如Zn、As、Sb,以及一些非金属元素,如Cl,可能直接来源于热液,也可能是在热液作用下重新迁移富集的结果。热液作用强度大的地段,这些元素浓度较高,煤变质的程度也较高。以一煤为例,挥发分 $V_{\text{daf}}$ 由9.77%→8.44%→2.97%逐渐降低,指示煤变质程度逐渐升高,煤灰中的Zn由0.0→96.33→3163 ppm、Sb由2.70→4.95→5.13 ppm逐渐升高,煤中的As由0.57→0.68→5.65 ppm、Cl由372→766→2396 ppm逐渐升高。

### 3.4 稀土元素特征

由早石炭世一煤的稀土元素分析结果(表3)可知,煤中和煤灰中的稀土元素含量相差甚大。一般来说,生物地球化学作用越强,煤的灰分越低。随灰分由32.73%、4.40%、3.12%的依次降低,煤灰中的La、Ce、Pr、Nd、Y和 $\Sigma\text{REE}$ 渐次升高,指示出生物地球化学作用逐渐增强。

如图3所示,煤灰的球粒陨石标准化图依煤变质程度不同而发生变化。随煤变质程度增高,可燃基挥发分 $V_{\text{daf}}$ 由9.73%→8.44%→2.97%、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 由6.92→2.93→1.96逐渐降低;由右陡倾斜“V”型曲线逐渐变为右缓倾斜“V”型曲线;插花矿、桥一矿的稀土分布模式仍保留成土母岩的特性,而对强烈变质的呼略矿,稀土分布模式已不能反映成土母岩的性质。煤灰的北美页岩标准化图,随煤变质程度升高,依次由插花矿右缓倾斜的非“V”型曲线,过渡到桥一矿左陡倾斜的“V”型曲线,到呼略矿变为左陡倾斜的非“V”曲线; $(\text{La}/\text{Yb})_E$ 由1.13→0.48→0.32依次降低, Eu由中度亏损→强烈亏损→正异常。这表明,

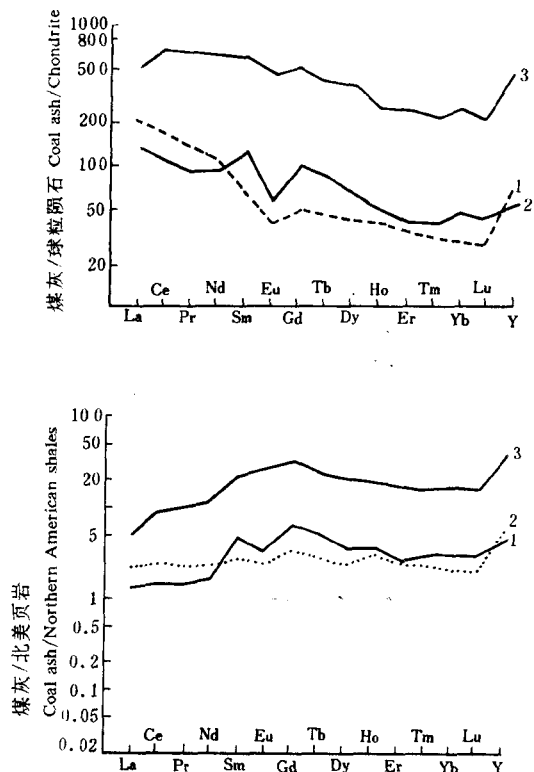


图3 罗城寺门组煤的稀土元素分布模式

Fig. 3 Rare-earth distribution patterns of coals in Simen Formation, Luocheng coalfield

1. 桥一矿 Qiaoyi Mine,  $V_{\text{daf}} = 8.44\%$ ; 2. 插花矿 Chahua Mine,  $V_{\text{daf}} = 9.73\%$ ; 3. 呼略矿 Hulue Mine,  $V_{\text{daf}} = 2.97\%$ .

表3 罗城煤田早石炭世煤和煤灰中的稀土元素含量

Table 3 Rare-earth contents of Early Carboniferous coals and coal ashes in Luocheug coalfield

岩性 Lith- ology	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Vb (ppm)	Lu (ppm)	Y (ppm)	ΣREE	δEu	δCe (La/Yb) <sub>N</sub>	δEu' (La/Yb) <sub>E</sub>				
桥一矿 Qiaoyi Mine																							
煤 Coal	14.32	34.72	3.75	19.00	9.07	1.39	10.89	1.47	6.79	1.18	2.91	0.45	2.90	0.45	37.06	146.36	0.48	0.99	2.93	0.61	1.03	0.48	
煤灰 Coal ash	43.75	106.08	11.49	58.03	27.71	4.25	33.27	4.49	2.075	3.61	8.89	1.37	8.86	1.37	113.23	447.17							
插花矿 Chahua Mine																							
煤 Coal	3.02	7.30	0.76	3.13	0.64	0.13	0.70	0.10	0.57	0.13	0.33	0.048	0.259	0.04	5.77	22.927	0.66	1.00	6.92	0.85	1.05	1.13	
煤灰 Coal ash	68.64	165.91	17.27	71.14	14.55	2.95	15.91	2.27	12.95	2.95	7.50	1.09	5.89	0.91	131.14	521.07							
呼略矿 Hulue Mine																							
煤 Coal	5.11	20.12	2.55	12.04	3.91	1.11	5.12	0.67	3.80	0.63	1.77	0.25	1.55	0.22	28.90	87.75	0.85	1.16	1.96	1.09	1.21	0.32	
煤灰 Coal ash	163.78	644.87	81.73	385.90	125.32	35.58	164.10	21.47	121.79	20.1956	73.8	0.1	49.68	7.05	926.28	2812.50							
球粒陨石 <sup>(2)</sup> Chondrite																							
	0.32	0.94	0.12	0.60	0.20	0.073	0.31	0.05	0.31	0.073	0.21	0.033	0.19	0.031	1.96	5.42							
北美页岩 <sup>(1)</sup> Northern American Shales																							
	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.50	3.1	0.48	27	200.21							

桥一矿 Qiaoyi Mine,  $V_{adr} = 8.44\%$ ,  $A_d = 32.73\%$ ; 插花矿 Chahua Mine,  $V_{adr} = 9.73\%$ ,  $A_d = 4.40\%$ ; 呼略矿 Hulue Mine,  $V_{adr} = 2.97\%$ ,  $A_d = 3.12\%$ ;

$(La/Yb)_N$  是样品中 La、Yb 球粒陨石标准化的比值,  $(La/Yb)_E$  是样品中 La、Yb 北美页岩标准化的比值 ( $(La/Yb)_N$  is the ratio of chondrite-normalized La and Yb in a sample, and  $(La/Yb)_E$  is the ratio of Northern American shales normalized La and Yb in a sample);

$\delta Eu = Eu_N / \sqrt{Sm_N \cdot Gd_N}$ ,  $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{La_N \cdot Pr_N}$ ,  $La_N, Ce_N, Pr_N, Sm_N, Eu_N, Gd_N$  为样品中相应稀土元素的球粒陨石标准化值;  $\delta Eu = Eu_N / \sqrt{Sm_E \cdot Gd_E}$ ,  $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{La_E \cdot Pr_E}$ ,

$La_E, Ce_E, Pr_E, Sm_E, Eu_E, Gd_E$  为样品中相应稀土元素的北美页岩标准化值;  $\delta Eu = Eu_N / \sqrt{Sm_N \cdot Gd_N}$ ,  $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{La_N \cdot Pr_N}$ ,  $La_N, Ce_N, Pr_N, Sm_N, Eu_N, Gd_N$  are chondrite-normalized values in the samples;  $\delta Eu = Eu_N / \sqrt{Sm_E \cdot Gd_E}$ ,  $\delta Ce = Ce_N / \sqrt{La_E \cdot Pr_E}$ ,  $La_E, Ce_E, Pr_E, Sm_E, Eu_E, Gd_E$  are Northern American shales normalized values in the samples;

数据由北京大学地质系分析测试中心于1991年测试。Tested by the Center of Instrumental Analysis of Department of Geology, Beijing University in 1991.

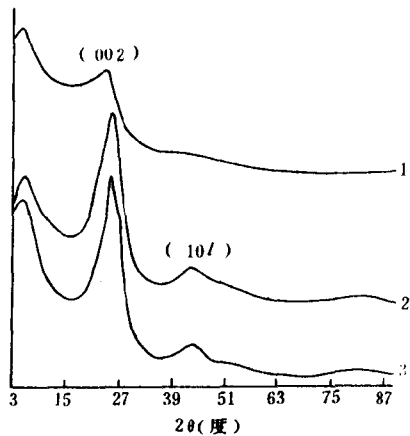


图4 罗城煤田早石炭世煤的 X 射线衍射曲线

Fig. 4 X-ray diffraction diagrams of Early Carboniferous

coals in Luocheug coalfield

1. 插花矿 Chahua Mine,  $V_{adr} = 9.73\%$ ; 2. 桥一矿 Qiaoyi Mine,  $V_{adr} = 8.44\%$ ; 3. 呼略矿 Hulue Mine,  $V_{adr} = 2.97\%$

随变质程度升高,热液变质煤中的稀土元素发生了明显的分离和迁移,向着贫轻稀土富重稀土的方向演化。

### 3.5 碳同位素特征

迄今为止,人们一直认为煤变质过程中其碳同位素没有发生分馏。从稳定碳同位素的  $\delta^{13}C$  来看,由于同位素的分馏系数是温度的函数,热液产生的热量将会引起煤中碳同位素的交换反应。在同位素交换反应中,随温度升高,同位素的分离相应减弱,  $|\delta^{13}C|$  值低,而温度降低则有利于同位素的分离,  $|\delta^{13}C|$  值高。

我们选取了插花矿、桥一矿、呼略矿一煤进行了碳同位素的分析,  $\delta^{13}C$  (PDB‰) 结果分别为 -24.7、-23.9、-23.7, 相应的可燃基挥发分  $V_{adr}$  (%) 为 9.73、8.44、2.97。尽管  $\delta^{13}C$  十分接近,但随着煤变质程度升高 ( $V_{adr}$ ) 减少,  $|\delta^{13}C|$  逐渐变低,反映出温度越高  $|\delta^{13}C|$  值越低这一理论同样适用于煤变质的研究。

### 4 热液变质煤的化学结构特征

#### 4.1 X 射线衍射特征

脱矿物处理后的煤样,经 X 射线衍射分析可获得如图4所示的 (002) 和 (101) 衍射峰,高变质煤在  $2\theta = 80^\circ$  左右还出现一宽缓的衍射峰,据此可计算出  $l_c$ 、

表4 罗城煤田早石炭世煤的 X 射线衍射分析数据

Table 4 X-ray diffraction analytic data of Early Carboniferous coals in Luocheng coalfield

采样地点 Locality	$V_{adr}$ (%)	(002) 衍射峰 (002) diffraction peak			(10l) 衍射峰 (10l) diffraction peak			$L_o$ ( $\text{\AA}$ )	$L_n$ ( $\text{\AA}$ )	$L_n/L_o$
		2 $\theta$ ( $^\circ$ )	$\beta$ (rad)	$d$ ( $\text{\AA}$ )	2 $\theta$ ( $^\circ$ )	$\beta$ (rad)	$d$ ( $\text{\AA}$ )			
插花矿 Chahua Mine	9.73	24.900	0.1414	3.5716				10.04		
桥一矿 Qiaoyi Mine	8.44	25.815	0.0877	3.4471	43.545	0.0838	2.0759	16.21	36.41	2.240
呼略矿 Hulue Mine	2.97	25.830	0.0785	3.4451	43.515	0.0785	2.0073	18.11	38.87	2.146

$L_n$ 、 $d$  三个准结晶指标(表4),其中  $L_o$  为垂直(002)的煤晶核芳环层平行堆砌高度,  $L_n$  为平行(10l)的煤晶核直径,  $\theta$  为衍射角,  $\beta$  为衍射峰的半高宽,  $d$  为芳环层面网间距。随着煤变质程度逐渐增大( $V_{adr}$  减小), (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,(10l)衍射峰随变质程度增高从无到有并渐趋明显,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  $L_o$  和  $L_n$  指标,随煤变质程度升高而增大,这与低级无烟煤的脱挥发作用有关。

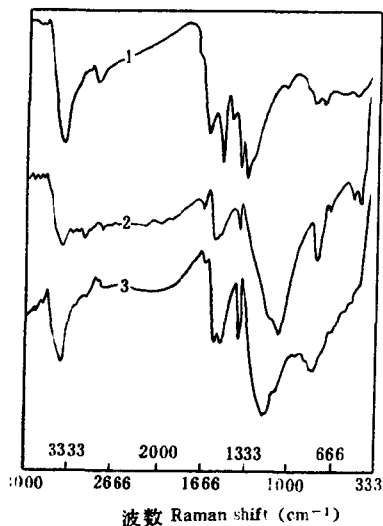


图5 罗城煤田早石炭世煤的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectroscopic diagrams of Early Carboniferous Coals in Luocheng coalfield

1. 插花矿 Chahua Mine,  $V_{adr} = 9.73\%$ ; 2. 桥一矿 Qiaoyi Mine,  $V_{adr} = 8.44\%$ ; 3. 呼略矿 Hulue Mine,  $V_{adr} = 2.97\%$

#### 4.2 红外光谱特征

有机物的红外光谱可以反映其有机物的化学结构特征,不同的特征振动频率表现出不同基团的存

在。煤的红外光谱不仅可以反映官能团的类型,而且可以判断煤的变质程度。如图5所示,随煤变质程度升高,吸收峰的数目减少;缔合 O—H 吸收峰由强变弱;芳烃 C—H 吸收峰由强而弱至消失,有向高波数方向迁移的趋势;烷烃 —CH<sub>2</sub>— 吸收峰较弱,并逐渐消失;芳香稠合程度不断增大,芳烃 C= 由双峰分裂为3个峰,其中高波数峰(1616 cm<sup>-1</sup>)没有发生分裂,仅吸收程度逐渐减弱,低波数峰(1514 cm<sup>-1</sup>)向波数降低方向迁移并分裂成双峰,双峰中的较高波数峰的吸收逐渐减弱,较低波数峰的吸收逐渐增强;烷烃 C—CH<sub>3</sub> 由双峰合并为单峰,其中1384 cm<sup>-1</sup>峰的吸收逐渐增强;酚、醇、醚、酯的 C—O— 由单峰(1328 cm<sup>-1</sup>)分裂成双峰,低波数峰的吸收迅速增强;苯环取代由1,3,5—三取代变为1,3—二取代。

#### 4.3 喇曼光谱特征

研究采用1403型激光喇曼光谱仪对脱矿物后的煤样进行测定,扫描2次成图(如图6)。与图5对比可知,那些较强的红外光谱吸收峰如 O—H(3417~3424 cm<sup>-1</sup>)、芳烃 C= (1521~1651 cm<sup>-1</sup>)、烷烃 C—CH<sub>3</sub>(1383~1442 cm<sup>-1</sup>)、酚、醇、醚、酯的 C—O— (1082~1328 cm<sup>-1</sup>),除芳烃 C= 具有较弱的喇曼散射外,其余均未观测到;而有些基团如脂肪族链 C<sub>n</sub> (250~400 cm<sup>-1</sup>)、S—S(430~550 cm<sup>-1</sup>)、O—O(845~900 cm<sup>-1</sup>)、C—O—C(800~970 cm<sup>-1</sup>)、芳烃 C= (1580~1600 cm<sup>-1</sup>)、—S—H(2550~2600 cm<sup>-1</sup>),均可观测到喇曼散射,尤以 O—O 的喇曼散射最强,而它们相应波数的红外光谱吸收峰除芳烃 C= 外几乎没有出现。

依变质程度不同喇曼谱呈现规律性的变化。随变质程度逐渐升高,喇曼谱数目逐渐减少;脂肪族链 C<sub>n</sub>、S—S、O—O、C—O—C、芳烃 C=、—S—H 的喇曼散射强度逐渐降低至消失;C<sub>n</sub>、S—S、O—O、C—O—C、—S—H 的喇曼谱向高波数方向迁移,O—O、芳烃 C= 的喇曼谱向低波数方向迁移。

## 5 结论

(1)煤中热液脉体十分发育,主要有石英脉、绿帘石脉、绿泥石脉和方解石脉,与煤的围岩中同类型脉体相比,其脉宽小、延伸短、含脉率高。煤的围岩除见石英脉、绿泥石脉和方解石脉外,还发育有绢云母脉、绢云母石英脉等,围岩蚀变强烈,形成绿泥石化泥晶灰岩和绿泥石化碳质页岩。

(2)煤灰成分与成土母岩成分的不一致性,是古植物生长过程中选择性吸收土壤成分的结果。古植物具“喜基性成分”的特征, $\text{SiO}_2$ 多小于45%, $A/NKC$ 多小于1.0, $C/ACF$ 多小于0.30。

(3)煤灰中绝大多数微量金属元素随煤灰含量的降低而升高,反映出生物地球化学作用越强,古植物体内的微量元素丰度越高,其中以In、Y、Yb、Cu、Mo、Ni分别与 $A_0$ 之间的相关系数均大于0.5。活泼的金属或半金属元素如Zn、As、Sb以及一些非金属元素如Cl等,随煤变质程度升高其含量增大。

(4)随生物地球化学作用增强,煤灰中的La、Ce、Pr、Nd、Y和 $\Sigma REE$ 渐次升高, $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_E$ 渐次降低,稀土元素发生了明显的分离和迁移,向着贫轻稀土富重稀土的方向演化。

(5)随煤变质程度升高,碳同位素 $|\delta^{13}C|$ 值逐渐降低; $(002)$ 和 $(10l)$ 衍射峰的半高宽减小。 $L_0$ 和 $L_n$ 增大,有时在 $\theta=40^\circ$ 处还出现宽缓的衍射峰;红外光谱吸收峰的数目减少,各基团的吸收强度呈现出不同的变化;喇曼散射谱数目逐渐减少,脂肪族链 $C_n$ 、 $S-S$ 、 $O-O$ 、 $C-O-C$ 、芳烃 $C=C$ 、 $-S-H$ 的喇曼散射强度逐渐降低至消失。

## 参考文献

- 1 Haskin L A, Haskin M A, Frey F A et al. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: Ahrens L H (Editor). Origin and distribution of the elements. Oxford: Pergamon; 1968. 889~912.
- 2 Herrman A G. Yttrium and lanthanides. In: Wedepohl K H (Editor). Handbook of geochemistry. Springer-Verlag. 1970. II/2. 39. 57-71-B-1-0-1.

(责任编辑:蒋汉明)

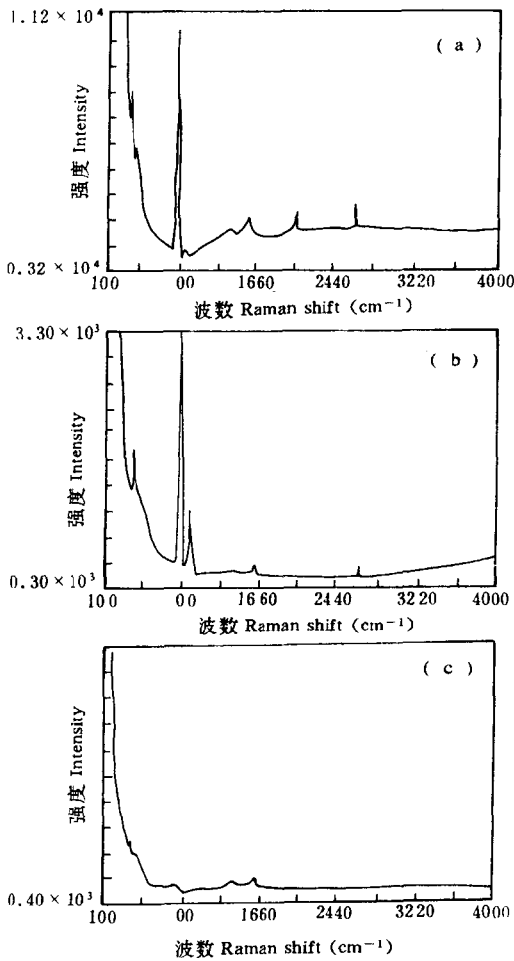


图6 罗城煤田早石炭世煤的喇曼光谱图

Table 6 Raman spectroscopic diagrams of Early Carboniferous coals in Luocheng coalfield

1. 插花矿 Chahua Mine,  $V_{air} = 9.73\%$ ; 2. 桥一矿 Qiaoyi Mine,  $V_{air} = 8.44\%$ ; 3. 呼略矿 Hulue Mine,  $V_{air} = 2.97\%$