

构造煤超微结构研究新进展^{*}

琚宜文^{**} 李小诗

中国科学院研究生院 地球科学学院, 北京 100049

摘要 构造煤超微结构在不同温压和定向应力等因素影响下会表现出超微尺度上的特征与规律。大分子结构的变形可以引起纳米级孔隙结构的变化, 而纳米级孔隙结构是煤层气(瓦斯)的主要吸附和扩散空间。因而在不同的变质阶段, 不同机制的变形对不同类型构造煤超微结构的影响以及对其变质变形环境的研究具有重要的科学意义, 而且对于煤层气的储集和赋存状态、煤与瓦斯突出的机理以及煤层气资源和煤与瓦斯突出危险性预测等也具有十分重要的实际意义。文中通过 $R_{0, \max}$, XRD, NM R(CP/MAS+TOSS)和液氮吸附等测试和实验方法并结合国内外关于构造煤的结构模型、煤岩超微结构与应力的关系以及构造煤结构与应变环境等三方面研究成果进行了构造煤超微结构研究的综合分析, 探讨了构造应力对构造煤超微结构和物性的重要影响, 据此指出了构造煤超微结构研究存在的问题及今后的发展趋势。

关键词 构造煤 超微结构 孔隙结构 构造应力 应变环境

目前对原生结构煤的研究主要表现在这些煤结构的显微组成、化学结构和成分变化上^[1-4], 而对构造煤的分析主要集中在肉眼和显微构造形态以及特征描述方面^[5-7]。前人虽然对原生结构煤和构造煤内部结构做了不少工作, 但对构造煤大分子结构(超微尺度)是如何变形和变位的, 尤其是构造煤纳米尺度孔隙结构变化及其与大分子结构的耦合机理则很少涉及。近年来, 开始有人对构造煤的大分子结构及成分变化, 即构造煤的动力变质作用做过一些研究^[8-10], 并已取得了初步的成果。

中国是世界上煤炭资源总量最为丰富的国家之一, 同时也是世界上煤层气资源大国, 煤层气资源总量为 14 万亿 m^3 (甲烷含量大于 $4 m^3/t$, 埋深—2000 m以浅)^[11]。我国的煤盆地以经历了复杂的构造演化史为明显特色, 尤其是东部的古生代煤盆地, 在周边相邻板块的交替作用下, 经历了印支、燕山和喜马拉雅等不同期次、不同性质、不同规模

的挤压、剪切和伸展等构造作用的叠加和改造, 不仅导致了煤盆地结构的复杂多变, 也使煤结构(原生结构)发生了强烈的改造, 因而形成的构造煤广泛发育。这些为研究各种构造煤的变形和结构变化及其形成环境提供了天然的实验条件。

琚宜文等^[12, 13]近些年对构造煤纳米级结构及其变形机制进行了一些探索, 并取得了新的进展。研究表明, 在不同的变质阶段, 这些不同机制的变形对不同类型构造煤超微结构的影响及其变质变形环境的研究, 具有重要的科学意义。本文从构造煤的结构模型、煤岩超微结构与应力的关系以及构造煤结构与应变环境等三个方面分析了国内外构造煤超微结构研究的现状, 同时探讨了构造应力对构造煤超微结构和物性的重要影响, 并指出了构造煤超微结构研究存在的问题及今后的发展趋势。

2008-04-02 收稿, 2008-06-16 收修改稿

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB22201, 2009CB219601)和国家自然科学基金(批准号: 40772135, 40642013, 40172058)资助项目

^{**} E-mail: juyw03@163.com

1 构造煤超微结构研究的重要性

构造煤的超微结构包括大分子结构和纳米尺度的孔隙结构(0.1—100 nm),后者简称纳米级孔隙结构.大分子结构是指煤的化学结构,纳米级孔隙结构指煤的物理结构^[14].大分子结构的变形可以引起纳米级孔隙结构的变化,而纳米级孔隙结构的变化又可以引起构造煤物性(含气性和孔渗性等)的异常,与微米级尺度的孔隙结构有较大不同^[12,13].构造煤孔隙结构的自然分类系统以孔隙直径为界划分为超大孔、大孔、中孔、过渡孔、微孔5类,据纳米级孔径分布对气体渗流流程的影响,认为孔径<100 nm的微孔和过渡孔为吸附孔隙,并构成毛细管凝聚和孔隙气体扩散空间;中孔(孔径100—5000 nm)构成气体缓慢层流空间;大孔(孔径在5000—20000 nm),构成气体强烈层流空间;超大孔(孔径在20000 nm)以上,构成气体层流与紊流相混合或紊流流动空间.纳米尺度的孔隙结构范围在0.1—100 nm之间,据宜文等^[15]通过构造煤样品纳米级孔隙结构孔径分布的3个突变点提出了不同类型构造煤纳米级孔隙结构分类,划分为过渡孔(15—100 nm)、微孔(5—15 nm)、亚微孔(2.5—5 nm)和极微孔(<2.5 nm).所以,纳米级孔隙指孔隙直径0.1—100 nm的吸附孔隙,而微米级孔隙是指孔隙直径在100—20000 nm的渗流空间.

构造煤在不同变质变形环境下的超微结构效应是指构造煤分子结构和孔隙结构在不同温压和定向应力等因素影响下表现出的纳米尺度上的特征与规律.由于构造煤变形机制不同,常出现不同程度的脆性变形和韧性变形.岩石(含煤岩)变形作用在纳米级尺度上的表现以及在百万年尺度上岩石的流动机制及流动机制的转变,是近期岩石流变学研究的重要方面.流变是在应力的驱使下物质的一种迁移过程^[16],所以煤层流变与煤超微结构的关系某种程度上可以解释为应力与超微结构的关系.韧性变形可引起煤糜棱岩的带状分布,煤层内剪切形成的煤糜棱岩的粒径变小,还存在由于煤岩物质的定向排列而出现的面理及其流动构造.韧性变形后的煤糜棱岩在光学显微镜下其镜质组分因压扁拉长而呈细条带状产出,而且煤中大分子结构出现有序化,呈定向排列.在顺层剪切带内,也许出现顺层流劈

理,越靠近滑动面,片理化现象越发育,应变越强烈.在低应变速率下,构造煤中还可以出现似变形纹构造,这种塑性变形可能是煤的分子结构由无序转向有序过程中所产生的特征构造,即也强应变煤蠕虫状基本结构单元的高度发展和定向性增强的微观结构演化在煤物理性质上的反映.曹代勇^[17]等利用高分辨透射电子显微镜技术,观察到在强烈剪切变形的烟煤呈涡层状芳环叠片背景中,局部出现类似石墨的层片结构.据宜文等^[15,18]对韧性流变煤进行的透射电子显微镜研究,发现煤中有机组分在构造应力尤其是剪切应力作用下,极易发生韧性剪切变形,韧性变形作用可使煤中晶质内部应变能增加,晶质结构由无序向有序方向转化,出现定向排列,大分子结构也发生局部定向化,促使芳香层片在应力方向上重新定向并择优成核生长.

由于煤岩的流变作用,低煤级变质变形环境形成的纳米级孔隙,在脆性变形煤中碎裂煤孔容以过渡孔为主,其他为微孔,测不出亚微孔和极微孔,随着构造变形作用增强,微孔及其以下孔径孔容所占比例明显增多,可见亚微孔和极微孔,说明构造应力已经影响到纳米级孔隙结构^[18].韧性变形煤中,揉皱煤过渡孔所占比例明显下降,微孔增多,可见亚微孔,糜棱煤过渡孔所占比例继续下降,微孔和亚微孔显著增加,可见极微孔,韧性结构煤和脆性变形煤相当,但亚微孔和极微孔占有一定比例.因此,引起煤孔径结构变化的主要因素是煤体的强烈构造变形,强烈的脆性变形和韧性变形都可以改变其孔隙孔径分布,从而改变煤的空间结构和化学结构.

王桂梁和据宜文等^[5,19]认为发生脆韧性流变叠加形成的构造煤层,并且被煤层及顶底板之间层滑剪切带所分隔的部位,是瓦斯(煤层气)赋存和突出最危险的地段.煤层流变可以破坏煤的结构,包括煤的大分子结构和纳米级孔隙结构,减小煤抵抗煤层气(瓦斯)突出的能力,增加能量的释放速度.因而在不同的变质阶段,通过应力作用机制对不同类型构造煤超微结构的影响的深入分析,将会促进煤岩结构变形和储层物性变化的进一步研究.

构造煤纳米级孔隙结构是煤层气的主要吸附和扩散空间^[12,13,20,21],对于不同类型构造煤,其超微结构的变化也是不同的,从而导致煤层气不同的吸

附和渗透能力。一方面，一定碎裂程度的构造煤具有含气量较高、割理较发育、相对渗透率较高和孔隙较大等有利条件，对煤层气勘探有利^[5, 22-25]。例如淮南新集井田在构造煤发育区进行过煤层气排采试验，3口井的单井日产气量最高接近2000 m³，经7年排采后目前稳定在600 m³左右，由此可见，新集煤矿存在构造破坏适中而渗透率相对较高的地带；另一方面，煤与瓦斯突出无一例外地发生在变形较强的构造煤中^[8, 19, 26]。由于煤岩的构造变形，构造煤的大分子结构发生改变，因而其纳米级孔隙结构也发生了很大变化。纳米级孔隙结构影响到构造煤的吸附性和含气性。实际资料表明，变形较强高含气量的构造煤储层、低渗透率不仅制约了煤层气资源的开发，而且也是造成煤矿瓦斯突出等重大安全事故的地质根源之一^[5, 6, 8, 12, 19, 22, 27, 28, 29]。由于构造煤储层等带来的不利因素，除沁水盆地等少数地区外，我国大多数煤田煤层气尚未达得地面规模化商业性开发^[25, 30]。

近年来我国频发的矿井瓦斯爆炸事故除了与人为因素有一定关系外，与自然界构造煤的发育也有着直接的关系。从某种意义上说，煤矿瓦斯灾害主要取决于对构造煤的形成和富气机理的认识程度。构造煤变形程度不同，其含气量不同，变形较强的突出煤比原生结构煤有较高的含气量^[7, 8]。这与构造煤的内部结构有很大关系。因此，在构造煤发育区，通过构造煤超微结构特征及耦合机理以及变质变形环境的研究，对于煤层气的储集和赋存状态、煤与瓦斯突出的机理以及煤层气资源和煤与瓦斯突出危险性预测等都具有十分重要的意义。

2 构造煤超微结构研究现状

自然界中的煤，并非单一化合物，研究表明，煤中不仅含有多种无机矿物质，而且含有分子量大小不等的有机化合物。要对这种由复杂混合物所形成的有机岩石进行超微结构上的研究肯定是极其困难的，甚至能否提出一个统一的结构模型至今仍缺乏定论^[31]。而构造煤的结构又因为应力和应变环境的关系进一步复杂化，增加了构造煤微观模型研究的难度。尽管如此，大量的研究表明，煤的结构和性质随其组成的变化还是具有一定的规律性的^[14]，可以通过观测和实验来进行研究。

下面从构造煤的结构模型、煤岩超微结构与应力的关系以及构造煤结构与应变环境等三个方面分析了国内外构造煤超微结构研究的现状，同时讨论了应力作用对构造煤结构和物性的重要影响，以及应力条件下构造煤超微结构的异常变化。

2.1 构造煤结构模型

20世纪80年代以来，煤的两相结构概念(图1)曾得到普遍的认可^[32, 33]，即煤的结构成分可明显地分为两个部分，一是由刚性、交联、三维的大分子层网构成的大分子相；二是缝合在煤的大分子结构上或以游离态束缚于煤的大分子结构中的低分子量化合物，称之为活性相。但两相结构不能解释CS₂/NMP混合溶剂对一些煤的抽出率非常高，抽提时不会破坏煤中的化学共价键的事实。

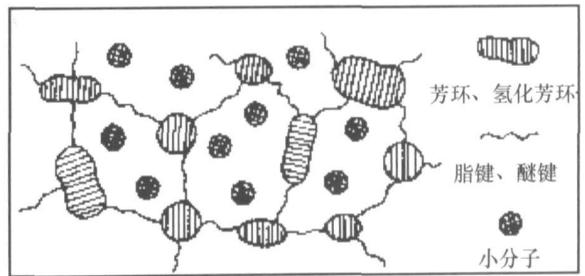


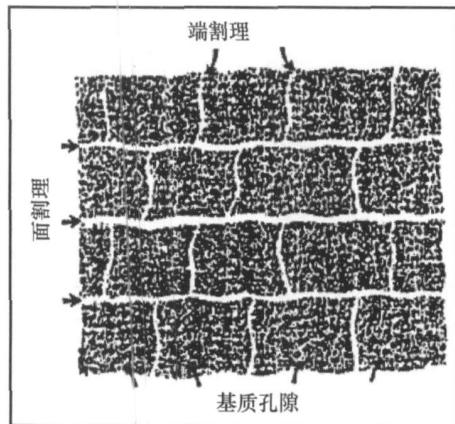
图1 煤的两相模型示意图^[32]

秦匡宗等^[34]于1998年提出煤的复合结构概念模型。煤的复合结构概念可以认为是煤的两相结构模型与缔合结构模型的综合，对煤的大分子网络结构的概念作了修正，即大分子不单纯是以化学键形成的刚性结构，而是将其扩充为多种分子间的包括物理力缔合的复合结构。物理力不仅存在于小分子活动相与大分子刚性相之中^[35]，也存在于大分子网络结构之中。在煤变质过程中，煤的结构发生演化实质上就是通过煤结构中化学与物理的结合力(键力)^[36-38]变化而体现出来的。可是，构造煤的结构模型可能与此不同。近几年来，又有人开始考虑构造变形与变位对煤岩结构模型是如何影响的^[8, 10]。

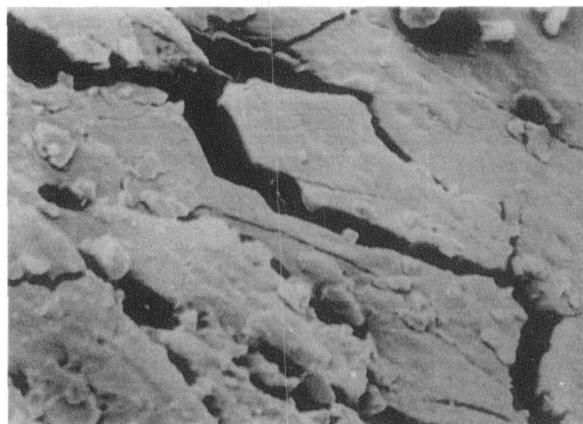
van Heek^[39]认为非共价键力与共价键一起构成煤的三维网络结构，在低煤化阶段，非共价键作用力以氢键为主，随着煤化程度的增高，van der Waals力及聚合芳香体系的π-π作用成为主导，低煤化程度煤具有类共价三维网络结构特征。Painter

等^[40, 41]提出煤中存在类离子交联聚合物(ionomer)结构,在低煤化阶段主要是羰基形成的离子簇,而在中等煤化阶段,则主要是 π -阳离子作用.并认为煤中的这种作用是形成交联的原因之一,并且这种交联是可逆的.曾凡桂等^[42]研究的结果也表明在低煤级煤中存在类离子交联聚合物.

Shi等^[43, 44]在前人各种煤孔隙结构^[20, 21]研究的基础上,结合煤基块中大孔($> 50 \text{ nm}$)和微孔



(a)



(b)

图2 煤岩超微结构与应力的关系

(a) 煤的双分散孔隙扩散模型示意图^[44]; (b) 构造作用下产生的张裂隙改造了先期形成的割理(大孔隙)

煤化作用是富碳、去氢、脱氧过程,侧链和官能团依据键能大小相继裂解析出,形成各种烃类和非烃;又通过芳构化和环缩合作用实现分子重排、密集、有序度增大.构造应力,尤其是剪切应力,可以破坏相对薄弱的化学键,以烷基侧链脱落、大分子链烃断裂等形式实现应力降解.另一方面,通过应力缩聚,原先的芳环叠片会施加相应的优势方位,而热力增加分子活动的随机性.所以,定向压力是芳环叠片有序化的根本原因.Stone和Cook等指出^[45],局部剪应力集中促使芳环叠片重新排列,使其有序化^[1, 46-49].由于应力的作用,不仅可以破坏相对薄弱的化学键,更容易改变多种分子间由物理力缔合的复合结构,因而构造煤的结构模型与原生结构煤相比会有很大不同,因而,建立构造煤的大分子-纳米级孔隙结构模型是值得重视的一个问题.

2.2 煤岩超微结构与应力的关系

煤岩分子结构和孔隙结构与变质作用的关系已经讨论了一个多世纪.在相当长的时间,人们很少

($< 2 \text{ nm}$)的扩散提出替代单一均质的扩散模型的双分散孔隙扩散模型(图2(a)),认为在大孔和微孔中煤层气吸附扩散机制是不同的.在大孔中以扩散渗流为主,而在微孔中则以吸附为主.对于在构造应力作用下的构造煤,其孔隙结构与原生结构煤相比发生了较大变化,构造作用下产生的延伸较长的张裂隙改造了因变质作用形成的割理(图2(b)).所以,构造煤的孔隙结构模型与其相比又有较大差别.

考虑到应力作用对不同类型构造煤超微结构的影响,却过多地涉及了温压条件导致的煤岩结构的变化,一般认为应力可引起宏观和微观变形,而不涉及超微结构的变化^[3, 4].已有不少学者^[50, 51]利用压汞法对比测试了不同矿区、不同煤级的原生结构煤与构造煤的孔隙特征.实验证明,构造煤主要增加了中孔和过渡孔的孔容,但不影响微孔(纳米级孔)的孔容.也就是说,煤的纳米级孔隙结构没有发生应力变形.

近些年来,应力与煤结构的研究取得新的进展.姜波等^[52]利用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)和电子核磁共振(NMR)等测试技术,通过对变形煤的超微结构研究,查明了高温高压与差异应力作用导致煤结构由无序向有序方向转化以及大分子结构局部定向化发展的特征,认为这种机理促使芳香层片在应力方向上重新定向并择优成核生长,致使煤的光性变异,最终促使镜质组反射率各向异性增强及反射率椭球发生“形变”.

Duber 等^[53] 探讨煤中孔隙和大分子结构的变化关系时, 认为孔的大小及形状依赖于煤化程度及影响煤阶的温度和各向异性应力状态. 煤被认为是由不同大小和形态的孔隙及围绕孔壁分布的芳香稠核所组成, 而整个煤化过程是孔隙不断变化的芳环缩合过程, 由此可见, 应力已经影响到煤的化学结构, 表明温压和应力因素共同起作用. 曹运兴和 Cao 等通过对构造煤基本结构单元的测试和可溶有机分子的抽提, 结果表明温度和应力作用导致了煤的大分子结构及其化学成分的改变^[8, 28, 54]. 实际上, 温压和应力因素对煤的分子—纳米级孔隙结构皆有着重要影响.

据宜文等^[54, 55] 通过镜质组反射率 $R_{o, max}$, XRD, NMR(CP/MAS+TOSS)和液氮吸附等测试和实验方法对不同变质变形环境、不同类型构造煤光学特征和超微结构特征进行了研究, 并结合高分辨透射电子显微镜下超微结构的直观观测, 结果表明, 镜质组反射率 $R_{o, max}$ 不仅是反映煤级的重要指标, 而且也是反映构造煤结构应力效应的有效指标. 煤大分子基本结构单元(BSU)堆砌度 L_c 以及单元延展度与单元堆砌度的比值 L_a/L_c 参数的变化可以区分温度和应力对变质和变形环境的影响, 总体上反映了构造变形强弱的变化. 构造煤大分子基本结构单元堆砌度 L_c 从低煤级变质变形环境至高煤级变质变形环境增长较快, 尽管温度因素对大分子结构参数 L_c 的变化也有重要影响, 但应力作用更为明显. 由于定向应力的作用, 分子的局部定向性增强, BSU 内各碳网及 BSU 间排列的秩序化程度明显增强(图 3).

据宜文等^[54] 在获得不同类型构造煤的¹³C NMR (CP/MAS+TOSS)高分辨谱的基础上, 进行了谱的拟合和峰的解叠, 求出各种碳官能团的相对含量. 除韧性变形较弱的揉皱煤外, 从脆性变形至韧性变形, 随着构造变形的增强, 芳碳与脂碳峰半高宽之比 H_{fa}/H_{fl} 增高, 芳碳率 f_a 不断增加, 脂碳率 f_{al} 却逐渐减少, 各结构成分的变化具有阶跃性和波折性的特点, 这正是构造应力对不同类型构造煤大分子结构的不同影响所引起的. 韧性变形较弱的揉皱煤的内部结构的变化主要反映在物理结构上. 中、高煤级变质变形环境形成的构造煤与低煤级变质变形环境形成的构造煤相比, H_{fa}/H_{fl} , f_a 和 f_{al}

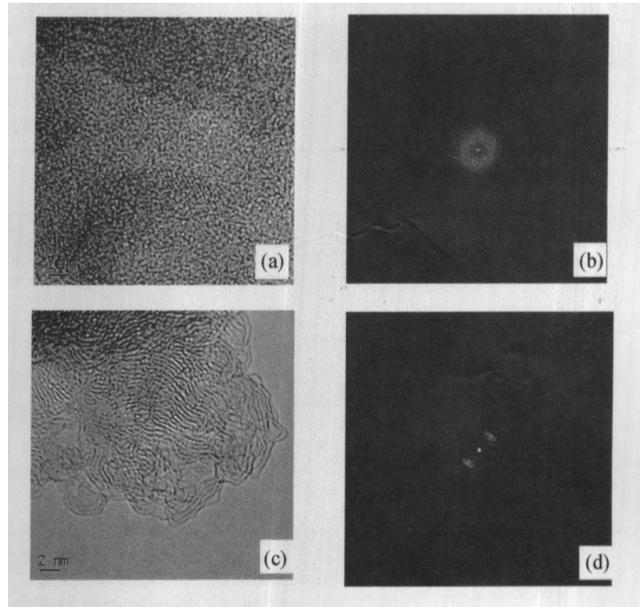


图3 构造煤的 HRTEM 图像

- (a) 原生结构煤晶格图像中 BSU 单元分散孤立状, 直径小, 无定向;
- (b) 原生结构煤(002)衍射环亮度小, 近于圆形;
- (c) 构造煤晶格图像中 BSU 单元呈条纹状斑团结构, 直径大, 定向性增强;
- (d) 构造煤衍射环可见一对称亮斑, 亮度增大

以及各结构成分的变化幅度更大.

对于纳米级孔隙结构的变形, 随着应力作用的增强, 同一变质变形环境不同类型构造煤纳米级过渡孔孔容所占比例明显降低, 微孔及其以下孔径段孔容明显增多, 可见亚微孔和极微孔^[56]. 据宜文等选择了几个不同变质变形环境、不同类型的构造煤, 并测试其纳米级孔隙结构, 获得了煤纳米级孔隙孔容、比表面积以及孔隙分布等初步结果(表 1、2). 结果显示, 过渡孔(15—100 nm)孔容所占比例明显降低, 微孔(5—15 nm)及其以下孔径段孔容明显增多, 可见亚微孔(2.5—5 nm)和极微孔(< 2.5 nm); 过渡孔比表面积所占比例大幅度降低, 而亚微孔却增加得较快. 并且温压条件与构造变形已对超微结构产生了影响, 而且不同变质变形环境对超微结构的影响程度是不同的. 可见, 构造应力对纳米级孔隙结构的变形起着明显的控制作用.

曹代勇等^[49] 认为虽然有机质演化中温度起主导作用, 但是构造应力在煤化作用中也具有重要的“催化”意义, 提出构造应力影响化学煤化作用存在两种基本机制——应力降解和应力缩聚. 曹代勇等^[49] 通过采用 X 衍射、Fourier 红外 (FTIR) 和岩石

热解(Rock—Eval)等技术,对构造煤系列和非构造煤系列的标本进行了对比分析,其结果表明,构造

变形煤具有脂族吸收峰弱,而芳核吸收峰强、热解生烃潜力相对较低、基本结构单元增大等显著特征.

表1 原生结构煤与构造煤纳米级孔容实验结果^{a)}

原生结构煤 与构造煤类型	样品号	$R_{\infty, \max}/\%$	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)					
			V_4	V_5	V_6	V_7	V_{5-7}	V_t
原生结构煤	TY15	0.76	0.00032	0.00001			0.00001	0.00033
	BJ10	0.83	0.00038	0.00002			0.00002	0.00040
碎裂煤	TY10	0.85	0.00044	0.00002			0.00002	0.00046
	QN12	0.87	0.00047	0.00003			0.00003	0.00050
糜棱煤	ZXZ04	1.82	0.01385	0.00363	0.00115	0.00008	0.00486	0.01871
	QN13	1.69	0.01219	0.00317	0.00094	0.00004	0.00415	0.01634
碎裂煤	HZ01	2.97	0.00040	0.00004	0.00005		0.00009	0.00049
	BS05	3.08	0.00053	0.00009	0.00011		0.00020	0.00073
糜棱煤	HZ07	3.59	0.00251	0.00126	0.00484	0.00021	0.00631	0.00882
	HZ13	3.35	0.00185	0.00093	0.00431	0.00011	0.00535	0.00720

a) V_4 为 15—100 nm 范围内孔容; V_5 为 5—15 nm 范围内孔容; V_6 为 2.5—5 nm 范围内孔容; $V_7 < 2.5$ nm 范围内孔容; V_t 为累计孔容

表2 原生结构煤与构造煤纳米级比表面积实验结果^{a)}

原生结构煤 与构造煤类型	样品号	$R_{\infty, \max}/\%$	孔比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)					
			S_4	S_5	S_6	S_7	S_{5-7}	S_t
原生结构煤	TY15	0.76	0.032	0.003			0.003	0.035
	BJ10	0.83	0.037	0.006			0.006	0.042
碎裂煤	TY10	0.85	0.040	0.008			0.008	0.048
	QN12	0.87	0.062	0.011			0.011	0.073
糜棱煤	ZXZ04	1.82	1.550	1.600	1.263	0.162	3.025	4.575
	QN13	1.69	1.375	1.486	1.201	0.125	2.812	4.187
碎裂煤	HZ01	2.97	0.046	0.011	0.048		0.059	0.105
	BS05	3.08	0.067	0.025	0.063		0.088	0.155
糜棱煤	HZ07	3.59	0.320	0.637	5.042	0.366	6.045	6.365
	HZ13	3.35	0.251	0.585	4.138	0.275	4.998	5.249

a) S_4 为 15—100 nm 范围内比表面积; S_5 为 5—15 nm 范围内比表面积; S_6 为 2.5—5 nm 范围内比表面积; $S_7 < 2.5$ nm 范围内比表面积; S_t 为累计孔比表面积

2.3 构造煤结构与应变环境

温压和应力作用都可改变构造煤的大分子结构和孔隙结构,促进煤化作用的进行,但改变的方式和程度可能不同.温压条件下,当煤岩未受到或受到较弱定向应力的作用时,随着温压的增高,从低煤级变质变形环境至高煤级变质变形环境,煤的分子结构中含氧官能团、侧链、桥键、氢键等^[57]依据键能大小相继裂解析出,形成各种烃类及中小分子^[13];另一方面,通过芳构化和缩聚作用实现分子重排、密集,有序度增大,煤的基本结构单元BSU增大,BSU的层片单元延展度 L_a 增长较快,而BSU的层片平均堆砌厚度 L_c 增长较慢, L_a/L_c 比值较大.当然,中小分子通过物理缔合力重排、密集,增加有序度是随机取向的,芳香层片较难形成

高度上的定向生长,通常通过这种方式来提高芳香结构的热稳定性.

刘俊来等^[57]通过高温高压实验研究煤岩流变的宏观与微观力学表现,研究表明:所有变形样品原岩仅含有少许微裂隙,实验变形后均表现出低温和低压条件下的脆性变形(200—300℃)和相对高温和高压条件下的韧性变形(>300℃)以及两者之间的转变.与之相对应,形成了各种不同特点的脆性变形和塑性变形显微特征,出现了从微破裂带、微破裂、晶体单向拉长与定向、晶内波状消光与变形纹、扭折、细粒化、动态重结晶颗粒等变形显微构造特点.当温压很高时,煤层会受到高温高压作用发生分解.因而200℃和200MPa以及300℃和300MPa是煤岩实验变形脆—韧性转换的温度和压力条件.

一定的温压条件可改变煤岩流变的微观力学表现,引起煤岩在微米级尺度上的较强变形,但据宜文等^[12,13]所完成的煤大分子结构和孔隙结构的分析结果初步显示,温压条件的变化对不同构造煤超微结构的变形并不十分明显.实际上,应力是引起煤层脆—韧性变形的基本因素.对于同类型的构造煤,随着温度的增加,芳香层片的直径 L_a 是增加的,但从中煤级变质变形环境以后增加相对较大.这种变化反映了煤化作用中温度因素的变化,应力作用对其影响不大. L_c 从低煤级变质变形环境至高煤级变质变形环境增长较快,主要反映了构造煤纳米级变形不同应力效应的差异,尽管温度因素对结构参数 L_c 的增加也起重要作用,但应力作用更明显.同一变质变形环境中不同变形程度的构造煤差别较大.因而在低煤级变质变形环境中,由较弱变形的脆性变形碎裂煤、片状煤和韧性变形的揉皱煤,至较强变形的鳞片煤和糜棱煤, L_c 变化明显,而且韧性变形构造煤比脆性变形构造煤 L_c 变化更大,这正是构造应力作用下的结果.高煤级变质变形环境中,碎裂煤和糜棱煤处于同一变质变形环境,温度与围压条件相差不大, L_a 变化不大,但变形机制和变形程度不同.由于应力的动能作用,使得煤发生脆—韧性变形的温压条件比上述实验值要低得多.煤层的埋藏深度最深不过3—5 km^[5],其温度在60—150 °C之间,围压约为100—200 MPa.然而,在此种温压环境下煤岩可以发生韧性变形^[4,22].刘俊来等所确立的韧脆性转化条件不是地质应变速率条件下确立的,估计在低应变速率下煤岩的屈服强度(差应力)要更低.

由此,应变速率的影响是必须考虑的.煤是多孔介质,煤中水和大量吸附气的存在,也大大降低了煤岩组分韧性变形所需要的温压条件,使之在较低的温度(< 200 °C)就可以发生脆性与韧性变形.构造煤结构的不均匀性以及较小的分子间作用力造成了构造煤分子间的间隙大,煤体强度低,比表面大,吸附能力增强^[58].煤中大量吸附气的存在对于煤岩变形所需的温压条件也有明显的影响,煤层气能使煤体内产生附加的膨胀应力,导致煤体内的应力分布更不均衡.由断裂理论知,气体压力的作用相当于在煤体作用等强度的拉应力,而煤体的抗拉强度明显低于其抗压强度,因而煤体更容易破坏^[29,59].当气体压力较低时,气体分子能进入尺度

大于或相当于气体分子平均自由程的孔隙或缺陷内,由于吸附气体使表面能降低,引起表面层煤体膨胀导致煤体发生膨胀变形.当气体压力很高时,有压力的气体会楔开并进入大于或相当于气体分子尺度的孔隙,而高气体压力的煤层恰是一个气垫,大大降低了层滑的摩擦阻力,使煤的脆—韧性变形更易进行^[60].由于煤层开采挠动等原因,煤中气体平衡条件被破坏,其中的吸附气体被解析出来因而产生孔隙压力,这一变化主要会影响煤的微孔隙结构(物理结构),而没有引起超微孔隙结构的变化^[3].而且,由于孔隙压力的存在,煤中的微裂隙会进一步拓展,将许多原来相对封闭的微裂隙和微孔隙连通起来,从而提高了解吸速度,且由于吸附层的气体影响了煤分子之间的物理作用力,由此改变的是煤的物理结构,即煤的微孔隙结构,而没有涉及煤的纳米级孔隙结构^[3,58].

因为滑面在干燥情况下岩石的抗滑阻力很大,地下水的作用也会降低颗粒之间的粘结力和岩石的抗压、抗剪强度;同时,水也增强煤和粘土内岩石的可塑性.煤的孔隙或裂隙中充满水时,将出现很高的孔隙流体压力去抵消滑面上由于岩体重量而产生的压力,引起很好的浮力效应,这更有利煤层断层与层滑运动的进行^[29,59].

应力作用和低应变速率不仅降低煤变形所需的温压条件,而且对煤岩的超微结构的变形产生重要影响^[29].据宜文等^[18]对韧性流变煤进行的透射电子显微镜研究,发现煤中有机组分在构造应力尤其是剪切应力作用下,极易发生韧性剪切变形,韧性变形作用可使煤中晶质内部应变能增加,出现定向排列的晶质结构,并在流变强烈地段形成具有晶质结构的滑移双晶,双晶为长条形,可叠合成束状.通过应力剪切作用,可促进或加速石墨化的进行^[61,62].在应力条件下,煤岩结构的应变加快,显示出超微结构变化和变形的不同表现.

3 构造煤超微结构研究存在的问题及发展趋势

构造煤由于应力作用的性质、方式和强度以及变形环境的不同会形成不同的类型,因而大分子结构模型也会有很大区别.据宜文等^[24]总结出一套可能有利于不同类型构造煤研究的结构—成因分类方案(表3),同时也适合于煤层气开发及煤与瓦斯突

出防治的问题。它是以构造煤手标本或钻井煤芯为尺度,按构造变形机制和应变环境分为3个变形序列和10类煤:脆性变形序列包括碎裂煤、碎斑煤、碎粒煤、碎粉煤和片状煤、薄片煤;韧性变形序列包括揉皱煤、糜棱煤和非均质结构煤;脆韧性过渡

型为鳞片煤。由于构造应力的作用,脆性变形和韧性变形都不同程度地改变着煤的大分子结构和纳米级孔隙结构,变形程度越强,可能对超微结构的改变就越强烈^[12,13]。这样,不同类型的构造煤就存在超微结构不同的问题。

表3 构造煤结构—成因分类

变形系列	构造煤类型	结构构造	构造裂隙揉皱	破碎程度	微观特征	变形机制和环境
脆性变形系列	碎裂煤	条带状结构可见,层状构造保存完好	多向裂隙切割,无明显位移	较坚硬,不易捏碎		
	碎斑煤	原生结构隐约可见,具透镜状构造	多向裂隙,碎斑有相对位移	可捏成1—5 cm的碎块,棱角状		挤压或多向的张裂且张裂作用占主导地位
	碎粒煤	原生结构消失,层理无次序	多向交叉裂隙,颗粒发生旋转	可捏成<1 cm碎块	张裂隙、剪裂隙、张剪裂隙、压剪裂隙	强烈挤压破碎带,也可能是鳞片煤后期改造结果
	碎粉煤	原生结构消失,呈粉末状	颗粒无明显方向性	可捏成粉末状		
	片状煤	条带状结构可见,原生构造较好	单向裂隙,面无或较少滑移	可捏成1—5 cm的扁平碎块		
	薄片煤	原生结构难见,层状构造不明显	单向裂隙,面有滑移	可捏成<1 cm碎块		挤压或单向的张裂或剪切应变环境
脆韧过渡型	鳞片煤	原生结构消失,鳞片构造	多向交叉裂隙,颗粒剪切揉皱,可发生旋转	可捏成0.5—1 cm颗粒或小薄片	剪裂隙、劈理	强烈剪切或劈理化应变环境
韧性变形系列	揉皱煤	原生结构消失,具揉皱构造	煤体揉皱	可捏成0.5—1 cm颗粒或小薄片		强烈剪切作用或长时间低压力环境变形
	糜棱煤	原生结构消失,具糜棱构造	颗粒定向排列,具流动构造	捏成粉末状	揉皱、S-C构造、眼球状构造、波状消光等	
	韧性结构煤	原生结构消失,团块状,透镜状	物理变形不明显	较难捏成碎块		在构造作用下,由于蠕变或较高地温背景引起韧性流动

构造煤的吸附不仅与纳米级孔隙结构有关,而且还与大分子结构有关。在不同温压条件和应力的作用下,不同变质阶段脆性变形和韧性变形对构造煤的大分子结构和纳米级孔隙结构是如何影响的,影响程度如何?如何有效地区分煤级和变形环境,温压和应力哪个因素起主要作用或者共同起作用?这些都是需要探索的重要科学问题。由此可见,研究构造煤超微结构及其与变质变形环境的关系是目前需要解决的关键问题。此问题的解决对煤层气的赋存状态、煤与瓦斯突出机理等^[12,19,63]具有重要的意义。

国内外研究者对构造煤显微组成、孔隙结构和煤的变形程度等做过不少努力,也取得了一些成果,但构造煤超微结构及其变质变形环境问题的研究方面仍不理想,在以下几个方面需要深入探讨与揭示:

第一,构造煤的复合结构演化与温压条件以及应力作用的关系还不清楚,不同应变速率的因素对脆韧转化的影响需要进一步考虑,构造应力导致的

不同类型构造煤大分子结构单元的应变滑移方式、空间组合关系与排列情况还未查明,微孔以下孔隙结构异常变化仍需要深入探讨。

第二,构造煤大分子结构与纳米级孔隙结构存在何种相关关系还不清楚,如何进行定量表述?纳米级孔隙结构及其与大分子结构的作用机理和双结构模型仍需要深入探讨。

第三,不同地质因素对构造煤大分子结构与纳米级孔隙结构的影响认识还很不足,构造煤超微结构变化引起的物理化学效应及其与变质变形环境的关系目前还很少有人涉及等。

4 几点认识

通过以上分析,构造煤超微结构的研究可以总结为以下几点:

(1)煤结构模型的发展有两个特点,一是主要沿着两相结构模型→复合结构模型→双分散孔隙扩散模

型→固溶体模型发展,煤大分子结构的稠环芳香部分的苯环由多→少→多的变化.二是煤结构模型已经朝着综合模型方向发展,即物理化学作用下的多相混合模型⁶⁴.因为应力和应变环境的关系使得构造煤的结构进一步复杂化,增加了构造煤微观模型研究的难度.但在原生煤结构研究的基础上考虑应力应变条件,将对构造煤结构模型的研究更加有利.

(2) 应力对于煤岩分子结构和孔隙结构的影响已经在各种实验的验证下得到了充分的证实.比起由化学作用结合起来的分子结构,应力作用更容易引起由物理力缔合在一起的大分子结构的变化,随着物理作用在煤结构模型中重要性的增加,应力对于煤岩超微结构的影响也越来越大.构造应力对不同类型构造煤大分子结构有着不同的影响,韧性变形较弱的揉皱煤的内部结构的变化主要反映在物理结构上;对于纳米级孔隙结构的变形,随着应力作用的增强,同一变质变形环境不同类型构造煤纳米级过渡孔孔容和比表面积所占比例明显降低,微孔以下的孔容和比表面积逐渐增加.

(3) 温压条件的变化对不同类型构造煤超微结构变形的影响并不十分明显,实际上,应力是引起煤层脆—韧性变形的基本因素,应力的动能作用使得煤发生脆—韧性变形的温压条件比实验值要低得多(< 200 °C).应力作用和低应变速率不仅降低煤变形所需的温压条件,而且对煤岩的超微结构的变形产生重要影响.

(4) 鉴于上述研究现状及作者前期研究基础,运用多学科交叉理论,采用纳米级结构科学新的思路和超微尺度测试方法,以不同类型构造煤储层为对象,可以进一步探讨构造煤超微结构及其与变质变形环境的关系这一科学问题,这将为岩石纳米尺度的结构变形研究提供了一个新思路,也会为煤层气富集成藏规律以及煤矿瓦斯突出预测和防治等指出了一条行之有效的途径.

参 考 文 献

- 1 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
- 2 韩德馨. 中国煤岩学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996
- 3 Hower JC. Observation on the role of Bernice coal field(Sullivan County, Pennsylvania)anthracite in the development of coalifica-

- tion theories in the Appalachians. *Int J Coal Geol*, 1997, 33(2): 95—102
- 4 Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, et al. *Organic Petrology*. Berlin: Gebner Borntraeger, 1998
- 5 王桂梁, 朱炎铭. 论煤层流变. *中国矿业学院学报*, 1988, 3: 16—25
- 6 李 康, 钟大赉. 煤岩的显微构造特征及其与瓦斯突出的关系——以南桐鱼田堡煤矿为例. *地质学报*, 1992, 66(2): 148—157
- 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 Cao YX, Mitchell GD, Davis A, et al. Deformation, metamorphism of bituminous and anthracite coals from China. *Int J Coal Geol*, 2000, 43: 227—242
- 9 曹代勇, 张守仁. 大别山北麓高煤级煤的变形—变质类型. *地质科学*, 2003, 38(4): 470—477
- 10 徐龙君, 刘成伦, 鲜学福. 突出区煤分形结构与性质. 重庆: 重庆大学出版社, 2004
- 11 叶建平, 秦 勇, 林大扬. 中国煤层气资源. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998
- 12 琚宜文, 姜 波, 侯泉林, 等. 华北南部构造煤纳米级结构演化特征及作用机理. *地质学报*, 2005, 79(2): 269—285
- 13 Ju YW, Jiang B, Hou QL, et al. Nano scale deformation of coal structure and the relation with the metamorphic and deformed environment. *Chinese Science Bulletin* 2005, 50(16): 1784—1795
- 14 陈昌国, 鲜学福. 煤结构的研究及其发展. *煤炭转化*, 1998, 21(2): 7—13
- 15 琚宜文, 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
- 16 Nicolas A, Poirier JP. *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*. New York: John Wiley & Sons, 1976
- 17 曹代勇, 唐跃刚. 煤中应变各向异性条纹的发现及意义. *煤田地质与勘探*, 1994, 22(3): 14—16
- 18 琚宜文, 王桂梁, 姜 波. 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*, 2003, 33(7): 626—635
- 19 琚宜文, 王桂梁. 煤层流变及其与瓦斯突出的关系. *地质论评*, 2002, 48(1): 96—105
- 20 Gan H, Nandi SP, Walker PL. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* 1972, 51: 272—277
- 21 IUPAC. Manual of symbols and terminology. Appendix 2; Part 1. Colloid and surface chemistry. *Pure Appl Chem*. 1982, 52: 2201
- 22 袁崇孚. 构造煤和煤与瓦斯突出. *瓦斯地质*, 1985, (创刊号): 45—52
- 23 姜 波, 琚宜文. 构造煤结构及其储层物性特征. *天然气工业*, 2004, 24(5): 27—29
- 24 琚宜文, 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(5): 513—517
- 25 方爱民, 侯泉林, 琚宜文, 等. 构造对煤层气成藏的控制作用.

- 见: 宋岩、张新民主编. 国家973煤层气项目调研论文集, 北京: 石油工业出版社, 2004, 140—151
- 26 Li H, Ogawa Y. Pore structure of sheared coals and related coalbed methane. *Environmental Geology*, 2001, 40: 1455—1461
- 27 Li H. Major and minor structural features of a bedding shear zone along a coal seam and related gas outburst, Pingdingshan coal field, northern China. *Int J Coal Geol*, 2001, 47: 101—113
- 28 曹运兴. 构造煤的动力变质作用及其灾害性. 北京: 北京大学博士学位论文, 1999
- 29 Ju YW, Wang GL, Jiang B, et al. Microcosmic analysis of ductile shearing zones of coal seams of brittle deformation domain in superficial lithosphere. *Science in China, Series D*, 2004, 47(5): 393—404
- 30 傅雪海, 秦勇. 多相介质煤储层渗透率预测理论与方法. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2003
- 31 谢克昌. 煤的结构和反应性的多方位认识和研究——I. 煤的结构. *煤炭转化*, 1992, 15(1): 24—30
- 32 Given PH, Marzec A, Barton WA, et al. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate. *Fuel*, 1986, 65(2): 155—163
- 33 秦匡宗. 干酪根结构, 见: 傅家谟, 秦匡宗, 编. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995, 425—441
- 34 秦匡宗, 郭绍辉, 李术元. 煤结构的新概念与煤成油机理的再认识. *科学通报*, 1998, 43(18): 1912—1918
- 35 Marzec A. Macro molecular and molecular model of coal structure. *Fuel Process Technol*, 1986, 14: 39—46
- 36 Painter PC, Sobkowiak M, Youlcheff J. FT-IR study of hydrogen bonding in coal. *Fuel*, 1987, 66(7): 973—976
- 37 Nishioka M, Larsen JW. Association of aromatic structures in coals. *Energy Fuels*, 1990, 4: 100—106
- 38 Nishioka M, Gebhard LA, Silbernagel BG. Evidence for charge-transfer complexes in high-volatile bituminous coal. *Fuel*, 1991, 70(3): 341—348
- 39 van Heek KH. Progress of coal science in the 21st century. *Fuel*, 2000, 79: 1—26
- 40 Painter PC, Opaprakasit P, Scaroni A. Ionomers and the structure of coal. *Energy & Fuels*, 2000, 14: 1115—1118
- 41 Opaprakasit P, Scaroni A, Painter PC. Ionomer-like structure and π -cation interactions in argonne premium coals. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 543—551
- 42 曾凡桂, 降文萍, 谢克昌. 洁净煤技术的源头创新—煤分子工程及其关键问题的进展. *自然科学进展*, 2005, 15(4): 397—403
- 43 Shi JQ, Durucan S. A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection. *Fuel*, 2003, 82(10): 1219—1229
- 44 Shi JQ, Durucan S. Gas storage and flow in coalbed reservoirs: Implementation of a bidisperse pore model for gas diffusion in coal matrix. *Proceedings SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Denver, CO, United States, 2003, 2495—2503
- 45 Stone IJ, Cook AC. The influence of some tectonic structures upon vitrinite reflectance. *J Geol*, 1979, 87(5): 479—508
- 46 Stach E, Mackowsky M-TH, Techmüller M, et al. *Stach's Text Book of Coal Petrology*, 3rd ed. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1982
- 47 张守仁, 曹代勇. 煤的局部定向—整体秩序扩展机理研究. *中国学术期刊文摘*, 2001, 7(11): 1428—1429
- 48 陈家良, 邵震杰, 秦勇. 能源地质学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004
- 49 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*, 2006, 36(1): 59—68
- 50 姚多喜, 吕劲. 淮南谢一矿煤的孔隙研究. *中国煤田地质*, 1996, 8(4): 31—33
- 51 张井, 于冰, 唐家祥. 瓦斯突出煤层的孔隙结构研究. *中国煤田地质*, 1996, 8(2): 71—74
- 52 姜波, 秦勇. 变形煤的结构演化机理及其地质意义. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998
- 53 Duber S, Rouzaud JN. Calculation of reflectance values for two models of texture of carbon materials. *Int J Coal Geol*, 1999, 38: 333—348
- 54 Cao YX, Alan Davis, Liu RX, 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
- 55 琚宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤¹³C NMR谱及其结构成分的应力效应. *中国科学, D辑, 地球科学*, 2005, 5(9): 847—861
- 56 琚宜文, 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(17): 1884—1892
- 57 刘俊来, 杨光, 马瑞. 高温高压实验变形煤流动的宏观与微观力学表现. *科学通报*, 2005, 50(增刊), 56—63
- 58 张玉贵, 张子敏, 曹运兴. 构造煤结构与瓦斯突出. *煤炭学报*, 2007, 32(3): 281—284
- 59 琚宜文, 侯泉林, 姜波, 等. 淮北海孜煤矿断层与层间滑动构造组合形式及其形成机制. *地质科学*, 2006, 41(1): 35—43
- 60 曹运兴, 彭立世, 侯泉林. 顺煤层断层的基本特征及其地质意义. *地质论评*, 1993, 39(6): 522—528
- 61 Wilks KR, Mastalerz M, Bustin RM, et al. The role of shear strain in the graphitization of high-volatile bituminous and anthracite coals. *Int J Coal Geol*, 1993, 22: 247—277
- 62 Bustin RM, Ross JV, Rouzaud JN. Mechanisms of graphite formation from kerogen: Experimental evidence. *Int J Coal Geol*, 1995, 28(1): 1—36
- 63 Beamish BB, Crosdale JP. Instantaneous outbursts in underground coal mines: An overview and association with coal type. *Int J Coal Geol*, 1998, 35: 27—55
- 64 张继周. 煤结构模型的研究与展望. *能源技术与管理*, 2005, 5: 37—38