

文章编号: 1000-6524(2004)04-0361-04

吉南地区不同沉积环境原煤微量元素地球化学特征

武子玉, 周永昶

(吉林大学 地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026)

摘要: 对吉林南部地区煤矿主采煤层中的 As、B、Ba、Cd、Cu、Hg、Pb、Se、Sr 等微量元素的分析结果表明, 太原组与山西组由于成煤环境不同, 微量元素组成及含量存在一定的差异: 太原组原煤中 As、B、Hg、Pb、Se、Zn 的含量明显高于山西组, 山西组原煤中 Ba、Cr、Cu、Mn、V 的含量明显高于太原组。吉南煤区原煤中 As、B、Hg、Pb、Se 明显高于地壳元素平均值, 呈富集状态, Co、Cd 与地壳平均值接近, 其他元素均亏损。与全国煤中微量元素相比, 该区原煤中 As、Ba、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、V、Zn 的含量高于全国平均值, B、Mn、Sr 含量低于全国平均值。微量元素赋存状态及相关分析表明, Fe 与亲硫有害元素 As、Cu、Hg、Pb、Se 具有显著相关关系, 说明煤中黄铁矿及其他硫化物是许多有害微量元素的重要载体。

关键词: 微量元素; 赋存状态; 地球化学; 吉南地区

中图分类号: P618.11; P595

文献标识码: A

Microelements geochemical characteristics of coals in different sedimentary environments of southern Jilin Province

WU Zi_yu and ZHOU Yong_chang

(College of Geo_Exploration and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Concentrations of As, B, Ba, Cd, Cu, Hg, Pb, Se, Sr and other microelements were determined for channel samples collected from main active mines in southern Jilin Province. Microelements in coals of Taiyuan Formation are different from those of Shanxi Formation, which is attributed to different coal-forming environments. As, B, Hg, Pb, Se and Zn concentrations in Taiyuan Formation are obviously higher than those in Shanxi Formation, while the concentrations of Ba, Cr, Cu, Mn and V are lower in Taiyuan Formation. Analytical results show that As, B, Hg, Pb and Se concentrations of coals in southern Jilin Province are markedly higher than their average values of the earth crust, Co and Cd concentrations of coals are close to their earth crust average values, and other microelements are rare. Compared with their average values in other areas, the concentrations of As, Ba, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V and Zn are higher in southern Jilin Province, and B, Mn and Sr concentrations are lower. The analyses and modes of occurrence of microelements show that such harmful elements as As, Cu, Hg, Pb and Se are correlated with Fe, suggesting that pyrite and sulfide in coals are carriers of many harmful microelements.

Key words: microelement; mode of occurrence; geochemistry; southern Jilin Province

收稿日期: 2004-03-02; 修订日期: 2004-06-03

基金项目: 吉林发展计划委员会资助项目(3J101093401)

作者简介: 武子玉(1957-), 男, 汉族, 博士生, 地球化学专业环境地球化学研究方向。

微量元素在煤里的丰度是微小的,但是煤炭开采量和利用量很大,从煤中释放到环境的有害元素能够长期积累,长途运移,缓慢地对环境造成危害。同时,煤炭加工利用后,微量元素可能富集于某一产物之中从而具有经济价值。不同沉积环境中形成的煤的微量元素赋存特征具有层序地层学识别意义,可作为煤层对比的标志。以往沉积环境的研究多在成煤、成岩特征方面,不同沉积环境原煤的微量元素特征及赋存状态的研究较少(黄文辉等, 2000),中国北方地区石炭纪太原组和二叠纪山西组原煤中微量元素的相关研究及成果反映了当前该领域的研究现状(庄新国等, 1999; 黄文辉等, 2000; 刘桂建等, 2001)。吉林南部地区煤炭资源丰富,开采时间较长,仅有部分学者对本区煤炭主要煤种微量元素含量进行了研究(麻壮伟等, 2000),而不同沉积环境原煤中微量元素含量及分布规律的研究迄今尚无全面、详细的报道。本文主要研究了该区不同沉积环境原煤中 15 种微量元素和 8 种常量元素的含量及分布规律。

1 实验部分

1.1 研究区概况

研究区为吉林南部通化、白山地区,煤系地层呈北东向条带状展布,面积近 1 750 km²。含煤地层在平面上略呈雁行式排列,但大部因断层切割被侏罗纪地层及奥陶纪地层掩盖,使煤系零星出露而呈现为“半掩盖”式煤田。煤田形成于晚古生代的石炭纪-二叠纪,主要含煤岩系为石炭纪太原组和二叠纪山西组,含煤 7 层,其中 1、4、6 层煤发育较好,分布完整,为厚层及中厚层煤,2、3、5 层仅局部可采。太原组由页岩、砂岩、石灰岩和煤层组成,早期属于滨海泥类沼泽相,晚期转入内陆湖沼相沉积;山西组由砂岩、粉砂岩、泥岩和煤层组成,属于陆相沉积的含煤岩系。

1.2 样品采集与分析方法

对目前正在开采的煤层进行了样品采集,煤样

均按剖面从上到下顺层刻槽采取。在砬子、道清湖、五道江、八道江、湾沟、松树和铁厂等主要煤矿区共采集原煤样 62 个,煤种主要为焦煤、瘦煤和贫煤。将样品磨碎,过 0.074 mm 筛。取 0.1~0.3 g 煤样,不同的元素采用不同的消化方法处理:As、Hg 使用 HCl-HNO₃ 水溶消化, B 等其他元素用 HNO₃-HClO₄-HF-H₃PO₄ 于电热板低温消化。样品由吉林地质调查局测试中心采用 ICP-MS、AFS 和 POL 等仪器测定。

2 分析结果与讨论

2.1 不同沉积环境原煤中微量元素含量

表 1 列出了吉南地区原煤不同沉积环境微量元素含量的统计结果。石炭纪太原组原煤中 As、B、Hg、Pb、Se、Zn 的含量(质量分数,下同)明显高于二叠纪山西组,而二叠纪山西组原煤中 Ba、Cr、Cu、Mn、V 的含量明显高于石炭纪太原组。形成上述微量元素含量差异的主要原因是太原组与山西组原煤成煤环境不同。依据 Sr/Ba 值的环境指示意义,同一地区滨海沼泽相沉积物比陆相沉积物的 Sr/Ba 值明显增高(王文祥, 1996),Sr/Ba 值一般在海相沉积物中大于 1,而在陆相沉积物中小于 1。吉南地区太原组原煤 Sr/Ba=1.13(>1),说明太原组原煤的形成受海水影响,其成煤环境属海陆交互相,该组煤中亲硫元素 As、Hg、Pb、Se、Zn 的含量、灰分及硫分较高,这与中国北方一些地区的研究成果相一致(庄新国等, 1999; 黄文辉等, 2000; 刘桂建等, 2001)。有海水影响的碱性还原介质环境中细菌生物的作用不可忽视,大量繁殖的硫酸盐还原菌能把水体中的硫酸盐还原成硫化物,并且合成氨基酸,其中的半胱氨酸和胱氨酸很容易与 Fe、Mn、Ni、Co、Pb、Zn、Cu、Cd、As 等金属离子或盐类反应而生成黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、方硫镍矿、铜蓝、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等硫化物,在有水、碳酸钙和腐殖酸存在时其反应速度加快(Birk *et al.*, 1991; 贾建业等, 2001)。生物细

表 1 吉南地区不同沉积环境原煤微量元素含量平均值统计结果

$w_B/10^{-6}$

Table 1 Statistics of average microelements contents of coals in different sedimentary environments of southern Jilin Province

	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	V	Zn
太原组原煤(27)	16.66	56.27	90.77	0.16	20.68	52.12	34.74	0.60	63.00	27.34	33.53	5.72	102.7	61.32	45.33
山西组原煤(35)	4.63	43.37	151.2	0.18	19.34	65.17	43.24	0.43	67.12	24.76	25.16	4.11	116.5	70.65	37.26

括号中数字为样品数。

菌阶段由于氧的大量消耗及硫化氢的形成,使水中溶解的大量亲硫元素如 Cu、Ni 等形成不溶硫化物而沉淀下来(王恩德等, 2001)。吉南地区山西组原煤 Sr/Ba= 0.76(< 1),表明其为陆相沉积, As、Hg、Pb、Se、Zn 的含量比太原组原煤相应降低, Ba、Cr、Cu、Mn、V 的含量有所增高。

2.2 原煤中微量元素的含量及分布规律

表 2 列出了吉南煤区原煤中微量元素含量的统

计结果。与地壳元素平均值及中国煤中微量元素平均值相比较,吉南煤区原煤中 As、B、Hg、Pb、Se 含量明显高于地壳平均值(黎彤, 1976),呈富集状态, Co、Cd 与地壳平均值接近,其他元素均亏损。与全国煤中微量元素平均值(赵继尧等, 2002)相比, As、Ba、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、V、Zn 的含量高于全国平均值, B、Mn、Sr 的含量低于全国平均值。

2.3 微量元素赋存状态及相关性分析

表 2 吉南地区原煤中微量元素含量与中国煤中微量元素及地壳元素平均含量的对比 $w_B/10^{-6}$

Table 2 A comparison of microelements contents of coals between southern Jilin Province and other regions in China as well as the earth's crust

元素	吉南煤区原煤					中国(赵继尧等, 2002)	地壳(黎彤, 1976)
	算术均值	最大值	最小值	标准偏差	几何均值		
As	7.46	61.64	0.41	21.38	1.86	5	2.2
B	50.92	104.4	2.68	30.80	20.47	63	7.6
Ba	147.1	540.20	9.98	188.9	69.10	82	390
Cd	0.177	0.435	0.001	0.14	0.112	0.2	0.2
Co	23.63	38.50	4.98	10.54	20.53	7	25
Cr	55.87	95.27	4.12	24.17	46.95	12	110
Cu	38.47	98.73	5.02	26.35	29.88	13	63
Hg	0.387	1.685	0.024	0.441	0.240	0.15	0.09
Mn	61.86	270.4	3.30	90.6	26.97	77	600
Ni	25.57	54.40	13.43	11.79	24.77	14	89
Pb	30.65	68.96	1.60	18.68	17.23	13	12
Se	4.22	8.65	0.31	2.37	1.93	2	0.08
Sr	109.17	360.3	16.34	86.47	80.46	136	480
V	65.21	150.67	18.27	47.96	50.89	21	140
Zn	41.44	209.97	12.38	51.8	24.61	35	94

了解微量元素在煤中的赋存状态对探讨煤中微量元素的来源及其在成煤作用全过程中的地球化学行为至关重要,这是评价元素的利用价值、评估元素环境效应的基础。因为元素的赋存状态决定了元素在表生作用和加工利用过程中的运移机理。根据自己多年研究成果和参照文献报道的成果, Finkelman (1995) 提出 25 种元素的主要赋存状态,并对其可信度用 1~ 10 的数字评估(1 表示不可信,随数字的增大,可信度增加, 10 表示可信),其中赋存在矿物内、可信度达到 8 的微量元素有: As、Hg、Co 赋存在黄铁矿内, Cd、Zn 赋存在闪锌矿内, Se 与有机质缔合或在黄铁矿等硫化物和硒化物矿物内等多种形式赋存。矿物是微量元素的最主要载体(唐修义等, 2002)是基本可信的。表 3 列出了吉南地区原煤中一些常量组分含量的统计结果。将常量元素与微量元素应用 SSPS 统计软件进行了相关分析,表 4 中仅列出了与

表 3 吉南地区原煤常量组分含量的统计结果 $w_B/\%$

Table 3 Statistics of major components of coals in southern Jilin Province

成分	算术均值	最小值	最大值	标准偏差	几何均值
SiO ₂	11.46	1.60	34.00	11.37	7.25
Fe ₂ O ₃	0.92	0.04	2.67	0.81	0.48
CaO	1.04	0.07	6.57	2.04	0.37
MgO	0.18	0.03	0.48	0.18	0.11
Na ₂ O	0.24	0.05	0.67	0.21	0.16
K ₂ O	0.99	0.18	3.38	1.14	0.62
Al ₂ O ₃	8.33	0.09	20.30	7.13	5.60
TiO ₂	0.43	0.01	1.10	0.42	0.24

表 4 吉南地区原煤中 Fe 与微量元素的相关分析系数

Table 4 Correlation coefficients of Fe and microelements in coals of southern Jilin Province

	Hg	Se	As	Mn	Cu	Pb	Cr	Co	Ni	V	B
Fe	0.53	0.56	0.88	0.61	0.68	0.77	0.44	0.38	0.76	0.02	0.26

Fe 呈正相关的微量元素的相关系数。从表中可以看出: Fe 与亲硫有害元素 As、Cu、Hg、Pb、Se 相关系数大于 0.53, 与 Mn、Ni 相关系数在 0.61 以上, 具有显著相关关系, 说明原煤中 As、Cu、Hg、Pb、Se 可能主要赋存于煤中铁的硫化物中, 因而可以认为 Fe 在原煤中主要以赋存在黄铁矿(硫化物)内的形式存在。造岩元素 Al、Ca、Mg、K 与 As、Cu、Hg、Pb、Se、Mn、Ni 等微量元素的相关性较小, 表明原煤中这些亲硫亲氧元素不是这些微量元素的主要载体。

3 结 论

(1) 由于成煤环境不同, 吉南地区太原组原煤 Sr/Ba= 1.13 (> 1), 说明太原组原煤的形成受海水影响, 属滨海泥类沼泽相沉积成煤环境, 该组煤中亲硫元素 As、Hg、Pb、Se、Zn 的含量、灰分及硫分较高; 吉南地区山西组原煤 Sr/Ba= 0.76 (< 1), 为陆相沉积, As、Hg、Pb、Se、Zn 的含量相应降低, 原煤中 Ba、Cr、Cu、Mn、V 的含量明显高于太原组。

(2) 吉南煤区原煤中 As、B、Hg、Pb、Se 明显高于地壳平均值, 呈富集状态; Co、Cd 与地壳平均值接近, 其他元素均亏损。与全国煤中微量元素平均值相比, As、Ba、Co、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Se、V、Zn 的含量高于全国平均值, B、Mn、Sr 含量低于全国平均值。

(3) 微量元素在煤中的赋存状态及相关分析表明, 吉南地区原煤中 As、Cu、Hg、Pb、Se 主要以赋存在黄铁矿内(硫化物)的形式存在。大量繁殖的硫酸盐还原菌能把水体中的硫酸盐还原成硫化物, 并且合成氨基酸, 其中的半胱氨酸和胱氨酸很容易与 Fe、Mn、Ni、Co、Pb、Zn、Cu、Cd、As 等金属离子或盐类反应而生成黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、方硫镍矿、铜蓝、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等硫化物。

References

- Birk D and White J C. 1991. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Elements, distribution, mineralogy[J]. *Int. J. Coal Geology*, 19: 219~ 251.
- Finkelman R B. 1995. Mode of occurrence of environmentally sensitive trace elements in coal[A]. *Environment Aspects in Coal*[C]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 24~ 25.
- Huang Wenhui, Yang Qi, Tang Dazhen, et al. 2000. Trace elements geochemistry of the coals in the Taiyuan Formation from Zaozhuang coal field[J]. *Geoscience*, 14(1): 61~ 65(in Chinese with English abstract).
- Jia Jianye and Tang Yanjie. 2001. New progress in the study of mineral indicators for environment evolution[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 419~ 424(in Chinese with English abstract).
- Li Tong. 1976. The earth content of chemical element[J]. *Geochimica*, 5(3): 167~ 174(in Chinese with English abstract).
- Liu Guijian, Peng Zicheng and Yang Pingyue. 2001. Main factors controlling concentration of trace element in coal[J]. *Coal Geol. Explor.*, 29(4): 1~ 4(in Chinese with English abstract).
- Ma Zhuangwei, Wang Qichao and Fang Fengman. 2000. The contents and constituent characteristic of element in coal in Tonghua, Baishan region[J]. *Journal of Heilongjiang environment*, 24(2): 13~ 16(in Chinese with English abstract).
- Tang Xiuyi and Zhao Jiyao. 2002. Mode of occurrence of Trace Elements in Coal[J]. *Coal Geology of China*, 14(Sup): 14~ 17(in Chinese with English abstract).
- Wang Ende, Wang Danli and Wang Yi. 2001. A study on the role of bacterial action in the formation of iron minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 419~ 424(in Chinese with English abstract).
- Wang Wenxiang. 1996. Geochemical study of the facies of accompanying elements in Coal[J]. *Journal of China coal Society*, 21(1): 12~ 17(in Chinese with English abstract).
- Zhao Jiyao, Tang Xiuyi and Huang Wenhui. 2002. Abundance of trace elements in coal of China[J]. *Coal Geology of China*, 14(Sup): 6~ 7(in Chinese with English abstract).
- Zhuang Xinguo, Xiang Caifu, Zeng Rongshu, et al. 1999. Comparative studies of trace elements in coals from three different types of basins[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(3): 255~ 263(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 黄文辉, 杨起, 汤达祯, 等. 2000. 枣庄煤田太原组煤中微量元素地球化学特征[J]. *现代地质*, 14(1): 61~ 65.
- 贾建业, 汤艳杰. 2001. 环境演变的矿物标识研究新进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 419~ 424.
- 黎彤. 1976. 化学元素的地球丰度[J]. *地球化学*, 5(3): 167~ 174.
- 刘桂建, 彭子成, 杨萍玥. 2001. 煤中微量元素富集的主要因素分析[J]. *煤田地质与勘探*, 29(4): 1~ 4.
- 麻壮伟, 王启超, 方风满. 2000. 通化、白山地区原煤微量元素含量及组成特征[J]. *黑龙江环境通报*, 24(2): 13~ 16.
- 唐修义, 赵继尧. 2002. 微量元素在煤中的赋存状态[J]. *中国煤田地质*, 14(增刊): 14~ 17.
- 王恩德, 王丹丽, 王毅. 2001. 铁矿物形成过程中的细菌作用研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 414~ 418.
- 王文祥. 1996. 煤中伴生元素的地球化学指相研究[J]. *煤炭学报*, 21(1): 12~ 17.
- 赵继尧, 唐修义, 黄文辉. 2002. 中国煤中微量元素的丰度[J]. *中国煤田地质*, 14(增刊): 6~ 7.
- 庄新国, 向才富, 曾荣树, 等. 1999. 三种不同类型盆地煤中微量元素对比研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(3): 255~ 263.