文章编号:1000-1964(2006)05-0612-05

准格尔矿区主采煤层中铅和硒的异常高值与成因研究

李生盛[1,2], 任德贻[2]
(1. 国家安全生产监督管理总局, 北京 100713;
2. 中国矿业大学 资源与地球科学系, 北京 100083)

摘要: 为了研究内蒙古准格尔主采煤层中铅和硒的异常, 运用电离耦合等离子体质谱(ICP-MS)、仪器中子活化分析(INAA)、带能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)和光学显微镜对主采煤层中铅和硒的含量、赋存状态和地质成因进行了研究. 实验结果表明, 准格尔矿区主采 6 号煤层中铅和硒的质量分数均值分别为 35.7×10^{-6} 和 8.2×10^{-6}, 明显高于华北煤、贵州煤、中国煤和美国煤的算术均值, 其富集系数分别高达 2.4 和 68.1, 铅和硒在该煤层中显著富集; 铅和硒主要赋存在方铅矿、硒铅矿和硒方铅矿中, 这 3 种矿物以植物胞腔充填形式出现, 属于化学沉积成因.

关键词: 煤; 铅; 硒; 硫化物矿物; 准格尔矿区
中图分类号: P 594 **文献标识码**: A

Analysis of Anomalous High Concentration of Lead and Selenium and Their origin in the Main Minable Coal Seam in the Junger Coalfield

LI Sheng-sheng[1,2], REN De-yi[2]
(1. State Administration of Work Safety, Beijing 100713, China;
2. School of Resources and Safety Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The concentration, occurrence, and geological origin of lead and selenium in the main minable coal seam from the Junger coalfield were studied using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), instrumental neutron activation analysis (INAA), scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX), and optical microscope. The results show that the average concentrations of Pb and Se are as high as 35.7 μg/g and 8.2 μg/g, respectively, which are much higher than those of coals from North China, Guizhou, China, and USA. In addition, their enrichment factors are up to 2.4 and 68.1, respectively. Lead and selenium are significantly enriched in the seam. Lead and selenium mainly exist in galena, clausthalite, and selenio-galena which occur as cell-filling of coal-forming plants and are of chemical-sedimentary origin.

Key words: coal; lead; selenium; sulfide minerals; Junger coalfield

收稿日期: 2005-09-30
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40472083, 40202014, 40072054)
作者简介: 李生盛(1962-), 男, 江西省吉水县人, 教授级高级工程师, 工学博士, 从事煤地球化学方面的研究.
E-mail: liss@chinasafety.gov.cn **Tel**: 010-64463269

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

硒的氧化物(SeO_2)和铅是有毒物质.燃煤排放是大气中铅和硒的主要来源之一[1].在大量的燃煤地区产生局部的硒和铅的污染是可能的,在我国鄂西和陕南一带曾经因燃烧富硒的石煤而引起硒中毒.然而,煤中硒富集到一定程度,可以作为伴生的矿床开发利用;硒在地壳中的克拉克值为0.05～0.09 μg/g,在煤中的质量分数一般为2×10^{-6}左右,世界范围内,煤中硒含量相当于探明铜矿中硒含量的80倍,如果经济可行,煤中硒是巨大而长期可利用的资源[2-4].对煤中铅和硒等微量元素的含量、赋存状态和地质成因等方面已有较多的报道[2-9].Finkelman(1993)[1]、唐修义和黄文辉(2004)[10]分别提出了美国和中国煤中铅和硒的平均含量.代世峰等(2003)[3]和Dai等(2005)[11]提出了中国华北和贵州煤中铅和硒的背景值.Finkelman(1994)对煤中铅和硒的赋存状态进行了详细讨论[12];Hower等(2003)[13]和Dai等(2005)[14]对煤中铅和硒富集机理进行了研究.本文基于对内蒙古准格尔主采煤层中铅和硒硫化物矿物的新发现,对该煤层中铅和硒的含量、赋存状态和地质成因进行了研究.

1　地质背景和样品的采集

内蒙古准格尔矿区地处鄂尔多斯盆地的东北缘,它是鄂尔多斯盆地煤层最富集的地带,也是沉积相变最明显的地带,中石炭统太原组石灰岩在矿区内全部尖灭,逐渐相变为陆源碎屑岩.准格尔矿区的含煤地层包括上石炭统本溪组、太原组和下二叠统山西组,含煤岩系总厚110～160 m,之底为中奥陶统石灰岩,之上为上石盒子组、下石盒子组、石千峰组、刘家沟组等非含煤地层.该区主采煤层6号煤位于太原组的顶部,平均厚度为30 m,是在三角洲沉积体系的背景下形成的一巨厚煤层[15].

按照GB 482-1995和MT 262-91的采样规范,对准格尔矿区黑岱沟矿6号煤层煤样进行了分层样品的采集.煤层自上而下的编号为ZG6-1,ZG6-2,ZG6-3,ZG6-4-1,ZG6-4-2,ZG6-5和ZG6-6,它们所占的厚度比例分别为:9.6%,11.3%,8.2%,24.3%,31.5%,6.4%和8.5%.用电离耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定煤中的铅,用仪器中子活化(INAA)测定煤中的硒;用带能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)和MPV-III显微镜光度计对矿物中的元素含量和形貌特征进行测定和观察.

2.　煤中Pb和Se的含量

表1列出了准格尔矿区主采6号煤层各分层的铅和硒的含量,以及根据各分层所占的厚度比例,计算出的加权均值.从中可以看出,6号主采煤层铅和硒质量分数的加权均值分别为35.7×10^{-6}和8.2×10^{-6},富集系数分别为2.4和68.1.其中铅和硒在ZG6-3分层中含量最高,质量分数分别为62.2×10^{-6}和14.9×10^{-6}.6号煤层铅和硒的含量远高于华北煤、贵州煤、中国大部分煤和美国大部分煤的算术均值(表1).铅和硒在准格尔主采煤层中显著富集.

Swaine(1990)认为世界大多数煤中铅的质量分数为2×10^{-6}～80×10^{-6},硒的质量分数的平均值为0.2×10^{-6}～4×10^{-6}[16].Finkelman(1993)统计的美国7 469个煤样品中铅的质量分数算术均值为11×10^{-6},最高值为$1\,900\times10^{-6}$,7 563个煤样品中硒质量分数算术均值为2.8×10^{-6},最高值为150×10^{-6}[1].唐修义和黄文辉(2004)提出中国多数煤中煤中铅的质量分数为3×10^{-6}～60×10^{-6},算术平均值为14×10^{-6};煤中硒质量分数范围为0.1×10^{-6}～13×10^{-6},算术均值为2×10^{-6}[10].代世峰等(2003)认为中国华北晚古生代煤中铅的质量分数背景值为18.32×10^{-6},硒的质量分数背景值为2.01×10^{-6}[3].Dai等(2005)估算的贵州西部晚二叠世煤中铅的质量分数算术均值为15×10^{-6},硒的质量分数的算术均值为1.7×10^{-6}[11].

表1　准格尔矿区6号煤层中的铅和硒

Table 1　Concentration of Pb and Se in the No.6 coal seam in the Zhungeer Coalfield　　$w_B/10^{-6}$

元素	ZG6-1	ZG6-2	ZG6-3	ZG6-4-1	ZG6-4-2	ZG6-5	ZG6-6	均值	EF	华北[3]	贵州[11]	中国[10]	美国[1]
Pb	31.2	36.6	62.2	33.3	30.5	34.4	42.2	35.7	2.4	18.32	15	13	11
Se	4.1	2.7	14.9	11	8	5.4	8.4	8.2	68.1	2.01	1.7	2	2.8

EF为富集系数.

3　煤中铅和硒的赋存状态与成因

由于铅具有亲硫性,因此,煤中铅大多与煤中的硫化物矿物(方铅矿、硒方铅矿、黄铁矿、白铁矿、黄铜矿)有关,并且已经被很多的微区分析结果所证实.煤中铅和硫化物相关,这一可信度为8[12].铅亦具有亲氧性,它能以类质同象形式出现在含K,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Ca 的造岩矿物之中,也可形成氧化物. 6 次配位的 Pb^{2+} 离子半径为 118～132 pm,与 Sr^{2+} 离子半径(112～127 pm)、Ba^{2+} 离子半径(134～143 pm)及 K^{1+} 的离子半径(133 pm)相近,可相互置换,也可部分置换 Ca^{2+} (离子半径为 99～106 pm). 铅也能够被黏土矿物、有机质等吸附,因此在黏土矿物、有机组分中以及部分碳酸盐矿物中都可以富集铅.

煤中硒的赋存状态非常复杂. Finkelman (1994)指出,硒的赋存形式主要是有机结合态,其次是硫化物结合态和硒化物,其余部分可为可溶态和可交换态硒,同时提出,当前煤中硒的赋存状态的置信度为 8(最高为 10)[12]. Swaine 和 Goodarzi (1995)认为,煤和富硒黑色页岩中,硒主要以有机结合态和硫化物结合态存在[17]. Huggins 和 Huffman(1996)认为,新鲜煤中硒主要以元素硒和有机结合态存在,而煤一旦暴露于空气中,元素硒易即氧化[18]. 另外,煤中硒可以被黏土矿物吸附[19-21]. 代世峰等(2003)用逐级化学提取实验方法对峰峰矿区煤样进行研究,发现硒的赋存状态主要以硫化物结合态和碳酸盐结合态为主,硅铝化合物结合态占一定比例,其它状态的含量很低[19].

在扫描电镜和光学显微镜下,发现在准格尔主采 6 号煤层中有铅的硫化物矿物存在,光学显微镜和扫描电镜下,这些硫化物矿物呈亮白色(图 1 和图 2),在 SEM-EDX 下(4 000 倍)有空腔结构(图 3).

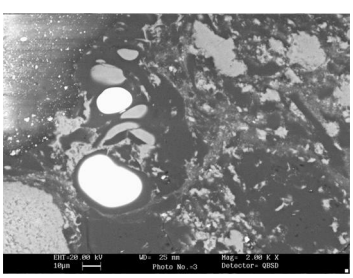


图 1 硒方铅矿充填在植物胞腔中(SEM)
Fig. 1 Selenio-galena filled in cells of plants (SEM)

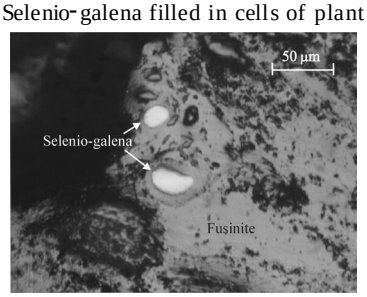


图 2 硒方铅矿充填在植物胞腔中(反射单偏光)
Fig. 2 Selenio-galena filled in cells of plants (Reflected light)

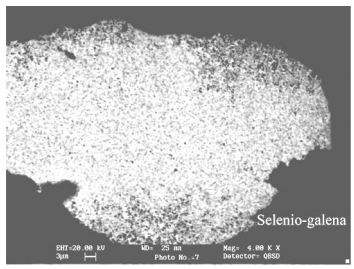


图 3 硒方铅矿的内部空腔结构(SEM-EDX)
Fig. 3 Cavities of selenio-galena in coal (SEM-EDX)

SEM-EDX 成分测试结果表明,在硒方铅矿中(PbSeS),w(Pb)为 71 %,w(Se)为 19 %,w(S)为 6 %,其他杂质元素占 4 %;在方铅矿中(PbS),w(Pb)为 76 %,w(S)为 18 %,其他杂质元素占 6 %;在硒铅矿中,w(Pb)为 72 %,w(Se)为 20 %,w(S)为 5 %,其他杂质元素占 3 %. 这 3 种矿物以 ZG6-3 中含量最高. 它们均亦胞腔充填形式存在(图 1 和图 2). 这 3 种矿物是该煤层中铅和硒的主要载体. Dai 等(2005)认为准格尔煤中的这 3 种矿物属于热液成因[22],但作者认为,该煤层中的硫化物矿物(方铅矿、硒铅矿和硒方铅矿)应属于化学沉积成因,主要依据如下:

1) 煤中没有发现脉状黄铁矿或其它热液矿物,含铅矿物均为浑圆形或充填胞腔形. 古陆区白云鄂博群富铅(35 μg/g),同时局部有方铅矿脉,含铅矿物发生氧化分解后,铅可以被带入到泥炭沼泽中.

2) 煤的镜质组最大反射率($R_{o,max}$)仅为 0.6 %,表明本矿区难以证明受到高地温或热液作用的影响. 在该煤层中亦未发现其他热液成因的矿物和热液证据.

3) 这 3 种硫化物矿物的赋存状态,即它们充填在植物的胞腔中,可以排除它们属于陆源碎屑成因的可能性.

4) 含铅矿物的元素组成较复杂,存在系列过渡:方铅矿-硒方铅矿-硒铅矿,还有铅、铜、铁的硫化物矿物($Pb_{0.47}Cu_{0.29}Fe_{0.24}$)$S_{0.55}$.

5) 在所有的含铅矿物中都有相当数量的 Al,Si 等造岩元素,SEM-EDX 测试结果表明,硒方铅矿中 w(Al)为 1.4 %,w(Si)为 0.40 %. 杂质元素以 Al 为主、Si 次之的特点与煤中基质镜质体伴生元素组成所反映的泥炭沼泽介质是一致的,也可作为方铅矿等含铅矿物化学沉积成因的佐证.

4 结 论

1) 鄂尔多斯盆地东缘准格尔矿区主采 6 号煤

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层中铅和硒显著富集,质量分数均值分别为 35.7 $\times 10^{-6}$ 和 8.2 $\times 10^{-6}$,明显高于华北煤、贵州煤、中国煤和美国煤中铅和硒质量分数的算术均值.

2) 6 号煤层中的铅和硒主要赋存在于方铅矿、硒铅矿和硒方铅矿中,这 3 种矿物以植物胞腔充填形式出现,可能属于化学沉积成因.

3) 硒属于分散元素,但在准格尔 6 号主采煤层中相对富集,是地壳克拉克值的 68.1 倍,可能是属于新型的伴生矿床类型,其潜在的工业利用价值值得关注.

致谢:感谢中国矿业大学(北京)代世峰博士对硫化物矿物的深入讨论和对本工作的大力支持.

参考文献:

[1] FINKELMAN R B. Trace and minor elements in coal [C]// Engel M H, Macko S A (Eds.), Organic Geochemistry. Plenum. New York: [s. n.], 1993: 593-607.

[2] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社,2003: 176-267

[3] 代世峰,任德贻,李生盛,等. 华北地台晚古生代煤中微量元素及 As 的分布[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(2): 111-114.
DAI Shi-feng, REN De-yi, LI Sheng-sheng, et al. Concentrations of minor elements and regional distribution of arsenic in late Paleozoic coals from north China platform [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(2): 111-114.

[4] 代世峰,任德贻,孙玉壮,等. 鄂尔多斯盆地晚古生代煤中铀和钍的含量与逐级化学提取[J]. 煤炭学报, 2004, 29(增刊): 56-60.
DAI Shi-feng, REN De-yi, SUN Yu-zhuang, et al. Concentration and the sequential chemical extraction procedures of U and Th in the Paleozoic coals from the Ordos Basin[J]. Journal of China Coal Society, 2004, 29 (Supp.): 56-60.

[5] 秦　勇,王文峰,宋党育. 太西煤中有害元素在洗选过程中的迁移行为与机理[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 147-150.
QIN Yong, WANG Wen-feng, SONG Dang-yu. Migrating behavior and mechanism of toxic elements in Taixi coals during cleaning process [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30 (2): 147-150.

[6] 王文峰,秦　勇,宋党育. 煤中有害元素的洗选洁净潜能[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 295-299.
WANG Wen-feng, QIN Yong, SONG Dang-Yu. Cleaning potential of hazardous elements during coal washing[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31 (4): 295-299.

[7] 代世峰,任德贻,邵龙义,等. 黔西晚二叠世煤地球化学性质变异及特殊组构的火山灰成因[J]. 地球化学, 2003, 32(3): 239-247.
DAI Shi-feng, REN De-yi, SHAO Long-yi, et al. Variation of coal geochemistry and special textures of Late Permian coals in the western Guizhou province and their volcanic origin [J]. Geochimica, 2003, 32 (3): 239-247.

[8] 代世峰,唐跃刚,常春祥,等. 开滦煤洗选过程中稀土元素的迁移和分配特征[J]. 燃料化学学报, 2005, 33 (4): 416-420.
DAI Shi-feng, TANG Yue-gang, CHANG Chun-xiang, et al. Migration and distribution of rare earth elements during washing process of Kailuan coals[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33 (4): 416-420.

[9] 代世峰,任德贻,赵　蕾,等. 贵州织金煤矿区晚二叠世煤地球化学性质变异的硅质低温热液流体效应[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(1): 39-49.
DAI Shi-feng, REN De-yi, ZHAO Lei, et al. Geochemical anomaly of the Late Permian coal in the Zhijin Coalfield from Guizhou: Influence from siliceous low - temperature hydrothermal fluid [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24 (1): 39-49.

[10] 唐修义,黄文辉. 中国煤中微量元素[M]. 北京:商务印书馆, 2004: 1-22.

[11] DAI S F, REN D Y, TANG Y G, et al. Concentration and distribution of elements in Late permian coals from western Guizhou Province, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61: 119 3/137.

[12] FINKELMAN R B. Mode of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 21-34.

[13] HOWER J C, ROBERTSON J D. Clausthalite in coal [J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 53: 219-225.

[14] DAI S F, CHOU C L, YUE M, et al. Mineralogy and geochemistry of a late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids[J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61: 241-258.

[15] 刘钦甫,张鹏飞. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成和成矿机理研究[M]. 北京:海洋出版社,1997:24-38.

[16] SWAINE D J. Trace elements in coal [M]. London: Butterworths, 1990.

[17] SWAINE D J, GOODARZI F. Environmental aspects of trace elements in coal [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.

[18] HUGGINS F E, HUFFMAN G P. Modes of occurrence of trace elements in coal from XAFS spectroscopy[J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32: 31-53.

[19] 代世峰,任德贻,刘建荣,等. 河北峰峰矿区煤中微量有害元素的赋存与分布[J]. 中国矿业大学学报, 2003,32(4): 358-361.
DAI Shi-feng, REN De-yi, LIU Jian-rong, et al. Occurrence and distribution of minor toxic elements in coals of Fengfeng coalfield, Hebei province, North China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(4): 358-361.

[20] DAI S F, HAN D X, CHOU C L. Petrography and geochemistry of the middle devonian coal from Luquan, Yunnan province, China[J]. Fuel, 2006, 85(4): 456-464.

[21] DAI S F, LI D H, REN D Y, et al. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin coalfield of Southwest China: influence of a siliceous low-temperature hydrothermal fluid[J]. Applied Geochemistry, 2004, 19: 1315-1330.

[22] DAI S F, REN D Y, CHOU C L, et al. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 coal (pennsylvanian) in the Junger coalfield, Ordos Basin, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 66: 253-270

(责任编辑 姚志昌)

(上接第 611 页)

[7] 唐书恒,汤达祯,杨 起. 二元气体等温吸附-解吸实验中气体组分的变化规律[J]. 中国矿业大学学报, 2004,33(4):448-452.
TANG Shu-heng, TANG Da-zhen, Yang Qi. Variation regularity of gas component concentration in binary-component gas adsorption-desorption isotherm experiments[J]. Journal of China University of Mining & Technology. 2004, 33(4): 448-452.

[8] ARRIL E, YEE D, Morgan W D, et al. 煤层甲烷产量的二元气体吸附模拟[M]. 宋党育,译. 徐州:中国矿业大学出版社,1996:130-141.

[9] 吴建光,叶建平,唐书恒. 注入 CO_2 提高煤层气产能的可行性研究[J]. 高校地质学报,2004,10(3):463-467.
WU Jian-guang, YE Jian-ping, TANG Shu-heng. A feasibility study on CO_2 injection for enhancing the coalbed methane recovery[J]. Geological Journal of China Universities, 2004, 10(3): 463-467.

[10] 艾鲁尼 A T. 煤矿瓦斯动力现象的预测和预防[M]. 唐修义,宋德淑,王荣龙,译. 北京:煤炭工业出版社, 1992:142-147.

(责任编辑 姚志昌)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net