地学前缘
EARTH SCIENCE FRONTIERS

煤中黄铁矿的铼-锇同位素含量及其地质意义

刘桂建[1]， 彭子成[1,2]， 杨 刚[1]， CHOU Chen-lin[3]

1. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院，合肥 230026
2. 中国科学院 地球环境研究所 黄土与第四纪国家重点实验室，西安 710075
3. Illinois State Geological Survey, Champaign, 3007 Valley Brook Drive, Champaign, IL 61822-6113, USA

LIU Gui-jian[1], PENG Zi-cheng[1,2], YANG Gang[1], CHOU Chen-Lin[3]

1. *School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*
2. *State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an* 710075, *China*
3. *Illinois State Geological Survey, Champaign*, 3007 *Valley Brook Drive, Champaign, IL* 61822-6113, *USA*

LIU Gui-jian, PENG Zi-cheng, YANG Gang, et al. Abundance and geological significance of rhenium and osmium in pyrite samples from coals. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 211-215

Abstract: Two pyrite samples from coals in the Lower Shihezi Formation (the Early Permian), Huaibei Coalfield, Anhui Province, South China, have been handpicked and analyzed for abundance and isotopic compositions of rhenium and osmium using negative thermal ion mass spectrometry. These pyrite samples contain 1.22～1.29 ng/g Re and 0.004 6～0.005 4 ng/g Os. The model age of pyrite HBP6-4 is (233±9) Ma and that of pyrite HBP6-3 is (73.9±3.2) Ma. The model age of pyrite HBP6-4 (233 Ma) is significantly younger than the Early Permian age (258～286 Ma) of the coal seam. This may be caused by mixing late pyrite in the sample, since pyrite particles in coals may have formed at different stages of coal formation, as well as loss of radiogenic Os isotopes resulting from mineral/water interaction in the coal basin. The second pyrite, HBP6-3, has a model age of 73.9 Ma which is considerably younger than that of HBP6-4. A plausible explanation for such a young model age is that the Re-Os system in this pyrite sample has remained open until 73.9 Ma ago. The γ_{Os}^{T} values of the two pyrite samples are +17 and +18, respectively, which are remarkably higher than those of mantle-derived rocks, and are consistent with its derivation from recycled crustal materials.

Key words: rhenium; osmium; pyrite; coal; Huaibei Coalfield

摘 要：采用 Carius 管溶样方法，通过热电离质谱对淮北煤田煤中黄铁矿样品的 Re、Os 含量及其同位素进行了测定，得出黄铁矿样品中 Re 和 Os 含量分别为 1.22～1.29 ng/g 和 0.004 6～0.005 4 ng/g。对两个样品同位素定年测定得出，其年龄值分别为(73.9 ± 3.2) Ma 和(33 ± 9) Ma，两个样品的年龄相差约 258～286 Ma。含量和同位素年龄差值表明两个样品是不同时代形成的黄铁矿。Re-Os 同位素体系比值揭示黄铁矿所赋存的地质体受到来自地壳物质的显著混染。另外，γ_{Os}^{T}参数也证实了这一点。该参数分别为+17 和+18，表明了有富含 Re 母体的地壳物质的加入，这为煤中 Re-Os 含量及地质理论研究提供了参考资料。

关键词：铼；锇；黄铁矿；煤；淮北煤田
中图分类号：P578.2+92；P597 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2321(2006)01-0211-05

Morgan 等及 Chou 等人较早用中子活化法 (NAA) 对地壳岩石中 Re 和 Os 含量进行了测

收稿日期：2005-08-16；**修回日期**：2005-11-14
基金项目：国家自然科学基金资助项目(40133010)
作者简介：刘桂建(1966—)男，博士，环境地球化学专业。E-mail: lgj@ustc.edu.cn

定[1-2],后来一些学者用高精度负离子热电离质谱(NTIMS)对岩石中 Re 和 Os 的同位素组成进行了测定[3]。到目前为止,研究 Re 和 Os 含量的样品较多的是陨石[4-6]、火山岩及少量的沉积岩[7-9],但对煤中样品的测定还没有报道。煤是一种固体可燃有机岩,现代分析技术已能从煤中检测到 80 多种元素,除 C、H、O、N、S、Al、Si、Fe、Mg、Na、K 和 Ca 等元素一般大于 0.1%,为常量元素外,其余元素均小于 0.1%,为微量元素[10-12]。Re、Os 是煤中含量极少的两种微量元素,由于对其化学处理方法和测试条件的限制,目前还没有人在煤及煤中伴生矿物中有检测的数据报道[10,13-14]。Carius 管溶样方法早就有人使用[15],笔者将在此基础上,根据样品特点,采用 Carius 管溶样方法,对煤中伴生黄铁矿的 Re、Os 含量、同位素比值以及相应的年龄进行了测定,分析了煤中 Re、Os 的存在形式及地球化学意义。

1 样品

本次研究的样品采自淮北煤田孟庄煤矿和海孜煤矿下石盒子组煤层。淮北煤田位于安徽省北部,是中国华东地区重要的煤炭工业基地。矿区内煤炭储量丰富,煤层赋存条件好,以气煤、肥煤为主,并含有其他煤化程度的煤。该区石炭、二叠系含煤岩系总厚大于 1 300 m,石炭系本溪组和太原组含薄煤层,均不可采;二叠系山西组和下石盒子组为主要含煤层位;上石盒子组含煤 1～4 层,局部可采;石千峰组为一套陆相杂色碎屑岩系,不含煤。本次采取的煤层属于肥煤,在井下工作面上分别采样品 20 kg。在实验室内对其中的黄铁矿进行浮选,浮选后再在镜下进行人工挑选。用酒精进行多次洗涤以除去挑选黄铁矿中的油。用于测试的煤样和挑选后的黄铁矿样品分别在 60 ℃烘箱中干燥后,粉碎成 200 目。黄铁矿样号分别为 HBP6-3 和 HBP6-4。

2 实验部分及测试

准确称取 25 mg HBP6-3 和 HBP6-4 样品,通过长细颈漏斗加入到 Carius 管底部。缓慢加干冰或液氮到有半杯乙醇的保温杯中,调节温度到－50～－80 ℃。将装好样的 Carius 管放到该保温杯中,把准确称取的 0.8 g ^{185}Re 和 ^{190}Os 混合稀释剂,通过长细颈漏斗加入到 Carius 管底部,再加入 2 mL 10 mol/L HCl 溶液和 4 mL 16 mol/L HNO_3 溶液。加入的溶液很快被冻结。把 Carius 管轻轻放入不锈钢套管并放置在鼓风烘箱内,逐渐升温到 230 ℃,保温 10 h。待冷却到室温,取出 Carius 管放入－50～－80 ℃的保温杯中用 40 mL 水将 Carius 管中液体转入蒸馏瓶中,用小气泵向蒸馏瓶溶液中鼓气泡,中间串连一个装有净化水的洗气瓶,以清洁所鼓入的空气泡。每秒 2～3 个气泡,以帮助将产生的 OsO_4 排出。在 105～110 ℃条件下蒸馏 50 min,用 10 mL 水吸收蒸出的 OsO_4,吸收液体积可增加到 20 mL 左右。将第一次蒸馏过的残液倒入 50 mL 小烧杯中待分离铼。为降低 OsO_4 水吸收液中的 HNO_3 浓度,将其转入已洗净的原蒸馏瓶中,再加入 30 mL 水进行第二次蒸馏,蒸馏约 1 h 左右。蒸出的 OsO_4 用 5 mL HBr 吸收,吸收液体积可控制在 7 mL 以内。将装有二次蒸馏吸收液的比色管放在 85 ℃的烘箱中,保温 4 h。将第二次蒸馏吸收液分两次转入 5 mL Teflon 尖底瓶中,用电热板加热浓缩至 20 μL 左右。由于这时的含锇 HBr 溶液纯度不够,直接点带进行 NTIMS 测量,灵敏度不高,故要通过微蒸馏使含锇溶液进一步得到纯化和浓缩。

用微量取样管的塑料吸头吸取浓缩液转移至 Teflon 尖底瓶的盖子中央,缓慢蒸发至干。用微量取样管吸取 10 μL 8 mol/L HBr 置于 Teflon 尖底瓶的尖底上,将 40 μL 配制好的氧化剂溶液(100 g/L $K_2Cr_2O_7$,9 mol/L H_2SO_4 介质)加到 Teflon 尖底瓶盖上含 Os 的残渣上。迅速将已装有 10 μL 8 mol/L HBr 的 Teflon 尖底瓶的底部倒扣在已装好样品和氧化剂溶液的盖上,尽快旋紧密封,塑料瓶底部和周围用铝箔包围,顶部不包铝箔。注意小心操作,勿使盖子上的溶液滚出中心部位。将倒置的尖底瓶平移至电热板上,60～80 ℃加热。残渣中的锇被氧化成 OsO_4 进入气相,达到小瓶的尖顶上被 HBr 重新还原为六溴锇酸。经过 3.5～4 h,约有 70% 的 Os 被尖顶上的 HBr 吸收还原。冷却后,弃去小瓶盖上的残液,让尖底朝下,重新放正尖底瓶,盖上盖子。尖底上纯净的六溴锇酸溶液可备 NTIMS 测定 Os 同位素比值。

将第一次蒸馏残液置于 120 ℃电热板上加热近干,加少量水反复加热去除酸,加入 10 mL 5 mol/L NaOH,稍微加热,促进转为碱性介质。如果是纯的辉钼矿,所形成的钼酸钠溶于碱性溶液,无沉淀。如样品含有黄铁矿等物质,就会形成

氢氧化物沉淀。如沉淀多可用 50 mL 离心管离心除去沉淀,若沉淀少则可直接转入 120 mL Teflon 分液漏斗中。加入 10 mL 丙酮,振荡 5 min 萃取 Re,静止分相,弃去水相。加 2 mL 5 mol/L NaOH 溶液到分液漏斗中,振荡 2 min,进一步洗去丙酮相中的杂质,弃去水相。排丙酮到 100 mL 已加有 2 mL水的玻璃烧杯中。在电热板上 50 ℃加热并驱赶丙酮。当丙酮被赶尽后,可提高加热温度,加热溶液至干。用 5 mL 0.8 mol/L HNO_3 中和溶解残渣。备阴离子交换纯化 Re。将样品进行质谱测量,其结果见表 1。

3　结果与讨论

3.1　Re 和 Os 含量及赋存状态

由于煤中 Re 和 Os 含量极低,过去人们还没有解决测试问题。随着仪器的发展和精度的提高,对这样含量极低的元素现在可进行测试,但前期处理比较复杂,目前对煤中 Re 和 Os 含量的分析还未见报道。如果将煤样品直接按一定的化学流程进行测定,均低于检测下限,即使将煤进行灰化,将残渣灰按上述实验方法进行处理,再进行测试,Re 和 Os 含量也低于检测下限,说明 Re、Os 在煤中含量极低。从表 1 可知,在研究的样品中,Re 的含量为 0.004 6 和 0.005 4 ng·g^{-1},其同位素 ^{187}Os 的含量为 0.001 0 和 0.003 1 ng·g^{-1},Re 的含量为 1.218 1 ng·g^{-1} 和 1.292 1 ng·g^{-1},其同位素 ^{187}Re 的含量为 0.765 6 ng·g^{-1} 和 0.812 1 ng·g^{-1}。Re 的含量高于 Os 的含量。由测试结果可知,来自同一个矿区,不同煤矿中同一层位,即相同时代两个样品,两个元素或其同位素的含量相对比较稳定。这说明 Re、Os 在此聚煤盆地中相同时代具有较稳定的含量。

实验可知,直接用原煤或用煤灰测不出两个元素的含量,而在与煤伴生的黄铁矿中则能测出其含量,说明这两元素可能赋存在硫化物或其他矿物中,这也恰好证明了铼与锇都是高度难熔和亲铜、亲铁的元素。它们在煤中与 As、Fe 和 S 元素组成的矿物质有密切的关系。

3.2　Re-Os 同位素体系的特点

铼的性质与钨、钼相似,而锇是铂族元素。这种化学亲和力上的差别意味着自然界中 Re/Os 比值的变化范围很大。铼与锇又都是高度难熔和亲铜、亲铁的元素,Re-Os 同位素有着与 K、Rb、Sm、U、Th 等长寿命放射性元素完全不同的地球化学特性,后者诸元素均与地幔不相容;锇却在岩浆作用过程中多被保留在固相中、在地幔中富集,而铼则更多地在岩浆中、在地壳中富集[16-17]。从而,Re-Os 同位素体系可成为陨石、矿床、基性与超基性岩,以及黑色页岩的定年和示踪研究的有力工具,并可在探讨岩石成因、矿质来源、板块碰撞、壳幔演化等化学地球动力学热点问题中得到新的启示。在煤层中经常发现黄铁矿的存在,利用其中的 Re-Os 同位素进行定年和示踪研究,可以探索煤的形成和后期的蚀变作用,揭示成煤环境。目前,国内外关于煤 Re-Os 体系的研究报道很少。

表 1　Re、Os 及其同位素 ^{187}Re、^{187}Os 测定数据

Table 1　Abundances of Re, Os, ^{187}Re, and ^{187}Os in two pyrite samples

样品	样品质量/g	$w(Os_{普})$/(ng·g^{-1})	σ	w(Re)/(μg·g^{-1})	σ	$w(^{187}Re)$/(ng·g^{-1})	σ	$w(^{187}Os)$/(ng·g^{-1})	σ
BK	0			0.012 8	15	0.008 0	9		
Bk	0			0.116 6	23	0.073 3	14		
HBP6-3	0.210 88	0.005 4	6	1.218 1	171	0.765 6	108	0.001 0	3
HBp6-4	0.210 46	0.004 6	9	1.292 1	209	0.812 1	131	0.003 1	6

表 2　淮北煤田黄铁矿的 Re-Os 同位素数据及年龄模式

Table 2　Isotopic compositions and model ages of pyrites in coals from Huaibei Coalfield

样品号	样品质量/g	$w(Re_{总})$/(ng·g^{-1})	$w(Os_{普})$/(ng·g^{-1})	w(Re)/w(Os)	$N(^{187}Re)/N(^{188}Os)$	$N(^{187}Os)/N(^{188}Os)$	模式年龄 T/Ma	$N(^{187}Os)/N(^{188}Os)$ (T 时地幔值)	γ_{Os}^{T}
HBP6-3	0.210 88 ±0.000 06	1.157 ±0.017	0.005 4 ±0.000 6	214	1 035±15	1.274 ±0.012	73.9±3.2	0.127 2	+17
HBP6-4	0.210 46 ±0.000 06	1.231 ±0.021	0.004 6 ±0.000 9	268	1 293±20	5.029 ±0.061	233±9	0.125 9	+18

根据 Re-Os 同位素的衰变方程,可以列出定年公式:

$$^{187}Os/^{188}Os=(^{187}Os/^{188}Os)_i+^{187}Re/^{188}Os(e^{\lambda t}-1) \quad (1)$$

式(1)中,i 代表$^{187}Os/^{188}Os$ 的初始值;$^{187}Os/^{188}Os$ 和$^{187}Re/^{188}Os$ 为现在测量值;λ 为^{187}Re 的衰变常数,其值为 1.666×10^{-11} a^{-1}。若从一个岩体中测定出一组同时形成矿物的$^{187}Os/^{188}Os$ 和$^{187}Re/^{188}Os$,即可由等时线法计算出该岩体的年龄。有一些单矿物,如辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿,其$^{187}Os/^{188}Os$ 的初始值很低,甚至几乎等于零。上述的(1)式可简化为

$$^{187}Os/^{188}Os=\ ^{187}Re/^{188}Os(e^{\lambda t}-1) \quad (2)$$

此外,与 Sm-Nd 同位素体系所用的 ε_{Nd} 值相拟,在 Re-Os 体系中用 γ_{Os}^{T} 来反映 T 时样品的$^{187}Os/^{188}Os$ 比值与统一地幔源库的比值差异,表达为

$$\gamma_{Os}^{T}=[(^{187}Os/^{188}Os)_{样品(T)}/(^{187}Os/^{188}Os)_{地幔(T)}-1]\times100 \quad (3)$$

γ_{Os}^{T} 值>0,表明样品中的 Os 同位素比值大于地幔值,含有较高放射性成因的 Os 同位素,源区的 Re/Os 比值高,赋存了较多的地壳端员物质;与此相反,若是样品的 γ_{Os}^{T} 值<0,源区的 Re/Os 比值低,赋存了较多的地幔端员的物质。

煤层中黄铁矿的物质来源可能是多方面的,其中也有富含镁铁质、超镁铁质岩浆来源。这些岩浆可以来自地幔。镁铁、铜镍、铑铱及其他铂族元素在基性和超基性岩浆运移过程中,根据元素自身的地球化学特征及在固液相间的相容程度,进行着元素之间的重新分配。诸多元素,如铜、镍、钼、铁等很容易形成硫化物赋存于岩体、矿体和沉积岩层中,同时还会受到壳源物质的混染。铑与铱元素也有亲硫的特性,所以 Re-Os 同位素体系成为对铜、镍、钼、铁硫化物矿床定年的有效方法。这种方法的优点是其他同位素体系,如 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb 定年方法无法比拟的。对淮北煤田海孜煤矿黄铁矿的测定结果显示,其年龄为 233 Ma,对应于二叠纪晚期,与整个煤田的形成年代石炭—二叠纪范围一致。这说明煤矿藏的形成与产生硫化物的岩浆热液作用相关。然而,孟庄煤矿中的黄铁矿年龄为 73.9 Ma,显著低于整个煤田的形成年龄。这可能说明煤层形成后受到后期构造运动影响,使 Re-Os 同位素体系年龄变得年轻。测试数据说明,前者黄铁矿是在煤层同生作用过程中形成的,而后者是后生作用或者混合作用形成的。这恰好也说明了煤中黄铁矿形成的复杂性[18-20]。

表 2 显示,$^{187}Re/^{188}Os$ 比值均大于 1 000,$^{187}Os/^{188}Os$ 值分别为 1.274 和 5.029,均明显大于地幔相应值 0.126 0~0.127 2。Re-Os 体系数据揭示赋存黄铁矿的地质体受到来自地壳物质的显著混染。另外,γ_{Os}^{T} 参数也同样证实这一点。该参数值分别为+17 和+18,表明了有富含 Re 母体的地壳物质的加入。本文的测试数据反映出研究区两个元素的源区可能具地幔熔体与地壳物质两个端员组分混合的性质,$Os_{普}$ 值低、Re/Os 值高这一数据范围在目前硫化物矿床研究中还未被揭示过的,应引起我们的关注。黄铁矿的物质来源和成因反映出煤层的形成过程与遭受到的蚀变作用有密切关系。

4 结论

对煤中 Re 和 Os 的测定可知,煤中 Re 和 Os 具有以下特征:Re 和 Os 含量极低,在原煤或煤灰中很难检测到;煤中 Re 和 Os 主要赋存于 Cu、Fe 等硫化物或其他矿物质中。这些特征连同 Re-Os 同位素体系比值结果,说明煤中黄铁矿形成于不同时代,煤形成过程中受到岩浆活动影响,这为开展煤形成和演化的研究提供了理论依据。

References:

[1] MORGAN J W, LOVERING J F. Rhenium and osmium abundances in some igneous and metamorphic rocks[J]. Earth Planet Sci Lett, 1967,3: 219-224.

[2] CHOU C L, SHAW D M, CROCKET J H. Siderophile trace elements in the Earth's oceanic crust and upper mantle[J]. Jour Geophys Res, 1983, 88 (Suppl): A507-A518.

[3] VÖLKENING J, WALCZYK T, HEUMANN K G. Osmium isotope ratio measurement by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. Intern Jour Mass Spectrom Ion Processes,1991,105: 147-159.

[4] WALKER R J, MORGAN J W. Rhenium-osmium isotope systematics of carbonaceous chondrites[J]. Science, 1989, 243:519-522.

[5] CHEN J H. PAPANASTASSIOU D A, WASSERBURG G J. Re-Os and Pd-Ag systematics in Group IIIAB irons and pallasites[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 3793-3810.

[6] COOK D L, WALKER R J, HORAN M F, et al. Pt-Re-Os systematics of group IIAB and IIIAB iron meteorites[J].

Geochim Cosmochim Acta,2004,68: 1413-1431.

[7] LAMBERT D D, MORGAN J W, WALKER R J, et al. Rhenium-osmium and samarium-neodymium isotopic systematics of the Stillwater Complex[J]. Science, 1989, 244: 1169-1174.

[8] WALKER R J, STONE W E. Os isotope constraints on the origin of the 2.7 Ga Boston Creek Flow, Ontario, Canada [J]. Chem Geol , 2001,175(3-4):567-579.

[9] SHIREY S B, WALKER R J. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry[J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 1998, 26: 423-500.

[10] TANG Xiuyi, HUANG Wenhui. Trace elements of coal and its significances on research[J]. Caol Geology of China, 2002, 14(Suppl):1-4(in Chinese).

[11] LIU Guijian, WANG Guilian, ZHANG Wei. Study on the environmental geochemistry of trace and minor elements in coals[M]. Xuzhou:China University of Mining and Technology Press , 1999: 1-12(in Chinese).

[12] SWAINE D J. Trace elements in coal[M]. London:Butterworths, 1990:35-386.

[13] LIU Guijian, PENG Zicheng, WANG Guiliang, et al. Study on the trace elements in coal[J]. Advance in earth science, 2002,17(1):53-62(in Chinese).

[14] FINKELMAN R B, ARUSCAVAGE P J. Concentration of some platinum-group metals in coal[J]. International Jour Coal Geol, 1981, 1: 95-99.

[15] SHIREY S B, WALKER R J. Carius tube diagestion for low-blank rhenium-osmium analysis[J]. Anal Chem, 1995, 67: 2136-2141.

[16] XIONG Yongliang, ZHAI Yusheng. Re-Os system, Pt-Os stestem and their coupled systematics[J]. Earth Science, 1994(4): 519-528(in Chinese).

[17] Xiong Yongliang. The ore-forming materials for magmatic ore deposits in the light of Re-Os systematics[J]. Earth Science Frontiers,1994,1(3-4):199-203(in Chinese).

[18] CHOU C L. Origins and evolution of sulfur in coals[J]. Western Pacific Earth Sciences, 2004,4(3):320-328.

[19] LIU Guijian, PENG Zicheng, YANG Pingyue. Sulfur in coal and its environmental impact from Yanzhou Mining District, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2001,20(3): 273-281.

[20] LIU G J, YANG P Y, CHOU C L, et al. Petrographical and geochemical contrasts and environmentally significant trace elements in marine-influenced coal seams, Yanzhou Mining Area, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2004, 23(4): 491-506.

参考文献:

[10] **唐修义,黄文辉. 煤中微量元素及其研究意义**[J]. **中国煤田地质**,2002,14(**增刊**):1-4.

[11] **刘桂建,张威,王桂梁. 煤中微量元素的环境地球化学研究**[M]. **徐州:中国矿业大学出版社**,1999:1-12.

[13] **刘桂建,彭子成,王桂梁,等. 煤中微量元素研究进展**[J]. **地球科学进展**, 2002,17(1):53-62.

[16] **熊永良,翟裕生. 铼-锇同位素体系、铂-锇同位素体系及二者的联合体系**[J]. **地球科学**,1994,(4):519-528.

[17] **熊永良. 铼-锇同位素体系对揭示矿质来源的作用**[J]. **地学前缘**,1994,1(3-4):199-203.