黔西南高砷煤的元素地球化学特征

谢宏, 聂爱国

(贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550003)

[摘 要] 通过分析黔西南高砷煤的元素地球化学特征, 探索高砷煤中微量元素、稀土元素的地球化学行为, 从而揭示了高砷煤的形成机理。分析表明, 高砷煤与非高砷煤在微量元素含量方面存在较大差异, 金、汞、铊矿石与龙潭煤系中的砷具有同源性, 龙潭煤系页岩与峨眉山玄武岩在稀土元素组成上具有继承性。

[关键词] 高砷煤; 地球化学; 黔西南

[中图分类号] P618.11; P66; P595 [文献标识码] A [文章编号] 1000- 5943 (2006) 02- 0109- 05

1 引言

贵州省的高砷煤大量分布于黔西南的兴义、兴仁、安龙、贞丰等县市, 资源量约占黔西南煤炭总储量的 1/10~ 1/5, 储量较大。如何充分利用丰富的高砷煤, 如何消除煤中的有害元素砷, 避免生态环境破坏, 是一项十分重要的研究内容。研究黔西南高砷煤的元素地球化学特征, 探索高砷煤中微量元素、稀土元素的地球化学行为, 分析砷的形成环境和物质来源, 对于高砷煤资源的开发利用、环境保护、人民身体健康有着重大的现实意义。

2 地质概况

高砷煤分布在滇、黔、桂微细粒浸染型金矿区。其大地构造位置位于濒临特提斯—喜马拉雅构造域与濒太平洋构造域的结合部位, 跨越扬子陆块和华南褶皱系的右江造山带 (右江盆地)。

根据兴义市大地、戈多、兴仁县交乐、滥木厂、下山、新龙场、大丫口、安龙县戈塘、海子等剖面的野外调查和取样分析结果, 以及兴仁县潘家庄镇罗锅背斜顺发、兴仁县典母上洒格、晴隆县友力等煤矿的钻探、槽探勘探资料表明, 高砷煤的富集严格受沉积层位控制。含煤岩系位于峨眉山玄武岩 ("大厂层") 与下三叠统之间, 为龙潭阶沉积, 属海陆交替的陆地边缘相区。矿体受背斜、穹隆及断层的控制, 并与 Au、Hg、Sb、Tl等元素的矿化有关。矿体呈层状, 与围岩界线分明, 主要赋存于含煤岩系的中下部, 煤层厚度较稳定, 0.20~ 3.60m。煤层厚度及层数主要受岩相古地理条件所限制, 即从东部的龙潭相到西南部的龙潭相与吴家坪相的过渡地带, 煤层厚度减薄, 煤层层数减少。煤层内部结构简单, 偶见 0.10~ 0.50m 厚的粉砂质粘土岩、炭质页岩等组成的夹矸。煤层顶、底板一般为炭质粘土岩、粉砂质粘土岩、粘土质粉砂岩、粉砂岩等。外观上, 高砷煤与非高砷煤无法区别, 只有通过化学分析等手段鉴别。

3 微量元素地球化学特征

① [收稿日期] 2005- 09- 06

[基金项目] 教育部访问学者基金资助项目 (批准号: 教技厅函 [2001] 3号) 及贵州省教育厅科研项目 (批准号: 黔教科 2001016)

[作者简介] 谢宏 (1968-) 女, 重庆人, 贵州大学地质工程师, 硕士, 主要从事地质教学与科研工作。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.1 高砷煤的微量元素特征

通过对高砷煤区系统采样，送中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室元素单项分析，测试结果见表 1:

表 1 高砷煤微量元素含量表 ($\times 10^{-6}$)

样品编号	采样位置	地点	元素组分							
			As	S (%)	Sb	Ag	F	Hg	Au (g/t)	P
HZ2-3	煤样	兴仁海子	12	4.31	410	12	300	<0.3	0.01	
JL1-1	煤样	兴仁交乐	500	11.16	580	10	300	<0.3	0.01	
JL′	煤样	兴仁交乐	6100	5.09	580	11	300	<0.3	0.01	
WJS1-2	煤样	兴仁王家山	38	7.47	500	11	400	<0.3	0.01	
XLD1-1	煤样	兴仁下龙洞	89	7.74	500	10	300	<0.3	0.01	
X-1	煤样	兴仁下山	10							
X-2	伪顶	兴仁下山	1							
X-3	底板	兴仁下山	2800							
XL-1	煤样	兴仁新龙场	21000							
XL-2	顶板	兴仁新龙场	25							
XL-3	底板	兴仁新龙场	10							
JL-1	煤样	兴仁交乐	12000							
JL-2	夹矸	兴仁交乐	11600							
JL-3	底板	兴仁交乐	6800							
JL-4	顶板	兴仁交乐	4800							
DYK-1	顶板	兴仁大丫口	2.1							
DYK-2	煤样	兴仁大丫口	2.1							
DYK-3	底板	兴仁大丫口	20							
BLD105MC-1*	M1煤层	兴仁潘家庄	10	2.58			137			30
BLD109MC-1*	M1煤层	兴仁潘家庄	15.6	3.07			150			30
BCD4MC-1*	M1煤层	兴仁潘家庄	10.8	2.78			153			50
BCD2MC-1*	M4煤层	兴仁潘家庄	12.9	2.44			138			1200
BCD402MC-1*	M4煤层	兴仁潘家庄	18.7	3.09			166			20

* 据贵州地勘局 105队资料

从表中看出，高砷煤各煤层中 As的含量都很高，可达 10×10^{-6}~ $21\,000\times10^{-6}$，并具有不同的特征：①直接顶、底板、煤层、夹矸中 As的含量都很高，典型代表如兴仁新龙场、兴仁交乐。特别是兴仁交乐，其上部煤层含 As量很低或无 As，但下部（近金矿、大厂层）煤层含 As量特高，无论是煤层，还是顶、底板、夹矸，As含量均高出背景值几百上千倍，属异常富集；②煤层底板含 As量高，而煤层含 As量较低，以兴仁下山为代表；③数层厚度较大的煤层，仅其中一层或几层 As含量高，如兴仁潘家庄。

化验结果显示：高砷煤中 F含量高，最低 137×10^{-6}，最高达 400×10^{-6}，远高于世界煤中氟含量的平均值 80×10^{-6}；S含量高，属高硫煤，并且与 As表现出一种同步消长关系，即 As高 S高，As低 S亦低，从一个侧面反映出 As对 S有很强的亲和性；P含量最高为 0.12%，最低为 0.002%，属低—特低磷煤。同时，该数据还显示了 Sb、Hg、Au的异常。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.2　高砷煤与非高砷煤微量元素特征对比

高砷煤与非高砷煤在微量元素含量方面存在较大差异（表 2），高砷煤中不论是砷的含量，还是硫、氟的含量均比非高砷煤都高出许多。造成这一现象的主要原因是含煤岩系下伏地层不同，以兴仁县交乐为代表的高砷煤矿床含煤岩系直接覆盖在“大厂层”硅化粘土岩、角砾状硅化灰岩或峨眉山玄武岩之上，在后期热液活动中，“大厂层”（峨眉山玄武岩）为其提供丰富的含 Sb、Hg、As、S、F、Au等元素的物质来源；而兴仁县典母煤矿龙潭组含煤岩系的下伏地层是茅口组灰色中厚层生物灰岩、生物屑灰岩、白云质条带灰岩，后期热液活动中，它们不可能为高砷煤的形成提供大量砷源。

表 2　高砷煤与非高砷煤微量元素含量对比表（$\times 10^{-6}$）

	采样地点	S（%）	As	F	P
非高砷煤*	兴仁县典母	3.19～4.53	1.30～2.05	56.00～82.33	0.003～0.022
高砷煤	兴仁县交乐	5.09～11.16	500～12000	300	

* 据贵州地勘局 105队资料

4　稀土元素特征

进行高砷煤中矿物、围岩的稀土元素地球化学特征分析，分析结果见表 3。

表 3　高砷煤围岩、黄铁矿及附近矿区金属矿石稀土元素含量（$\times 10^{-6}$）及标准化结果表

样品类型		金矿矿石	峨眉山玄武岩	龙潭高砷煤系页岩	富汞矿石	富铊矿石	黄铁矿	石英	锑矿矿石*
稀土元素	La	58.24	37.17	45.44	27.22	19.58	7.11	0.160	0.158
	Ce	98.64	86.29	96.06	42.79	26.47	8.83	0.580	0.308
	Pr	11.05	9.76	10.59	5.93	3.86	2.11	0.103	0.049
	Nd	37.43	46.46	50.66	21.14	13.23	9.01	0.65	0.176
	Sm	6.76	10.08	11.38	3.60	2.00	1.14	0.240	0.04
	Eu	1.39	3.02	3.28	1.00	0.49	2.63	0.030	0.009
	Gd	5.86	9.10	10.06	2.84	1.53	4.62	0.128	0.027
	Tb	0.87	1.27	1.36	0.38	0.21	0.70	0.020	0.005
	Dy	4.73	6.53	6.70	1.85	1.00	3.94	0.116	0.021
	Ho	1.00	1.13	1.13	0.41	0.21	0.73	0.002	0.005
	Er	1.48	2.53	2.62	1.11	0.53	1.76	0.055	0.012
	Tm	0.30	0.21	0.25	0.16	0.07	0.23	0.007	0.002
	Yb	2.01	1.41	1.75	0.83	0.33	1.20	0.040	0.011
	Lu	0.27	0.21	0.25	0.12	0.05	0.16	0.010	0.001
	Y	17.87	34.09	35.04	9.34	4.92			0.123
特征参数	ΣREE	247.90	249.25	276.57	118.72	74.48	44.16	2.16	0.948
	LREE	212.12	192.78	217.41	101.68	65.63	30.83	1.76	0.731
	HREE	35.78	56.47	59.16	17.04	8.85	13.33	0.40	0.217
	MREE%	13.85	14.47	14.04	9.22	7.82	33.70	27.14	
	LR/HR	5.93	3.41	3.68	6.00	7.40	2.31	4.42	3.37
	(La/Sm)N	4.62	2.32	2.51	4.61	5.97	3.92	0.42	2.48
	(Gd/Lu)N	3.13	5.25	4.64	2.92	3.78	3.11	2.58	3.46
	(La/Lu)N	18.42	17.90	17.51	23.04	39.78	3.99	2.70	16.93
	(La/Yb)N	19.53	17.77	17.51	22.11	40.00	4.00	2.72	9.79
	δCe	1.02	1.09	1.05	0.79	0.71	0.55	1.09	0.84
	δEu	0.78	0.96	0.94	0.97	0.87	3.50	0.52	0.84

* 据毛德明等

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

根据表中数据，绘制龙潭高砷煤系页岩的稀土元素分配特征曲线（图 1)。与围岩及高砷煤中矿物相比，龙潭煤系页岩的稀土元素富集程度较高，ΣREE 为 276.57，轻稀土相对重稀土富集，与峨眉山玄武岩之 LREE /HREE比值相当。其球粒陨石标准化模式呈波浪形略向右倾斜。以 Eu为界，轻稀土元素偶项元素相对富集，而重稀土元素则是奇项元素相对富集。龙潭煤系页岩的 δEu和 δCe的值分别为 0.94和 1.05，$(La/Yb)_N$ 为 17.51。

线略向右倾斜（见图 1)，轻重稀土分异明显，富轻稀土，铕呈负异常，与黄铁矿、高砷煤含煤岩系及峨眉山玄武岩的稀土元素组成基本相同，说明它们的稀土元素来源一致。

高砷煤区玄武岩的稀土元素含量和分配特征见表 3和图 2。分析表明，该区的玄武岩稀土元素总量较大，ΣREE 值为 249.25，球粒陨石标准化曲线为向右倾斜的平滑曲线，铕呈小的负异常，具火山岩的稀土元素组成模式特点，轻稀土分异程度稍大，富轻稀土。玄武岩与龙潭煤系页

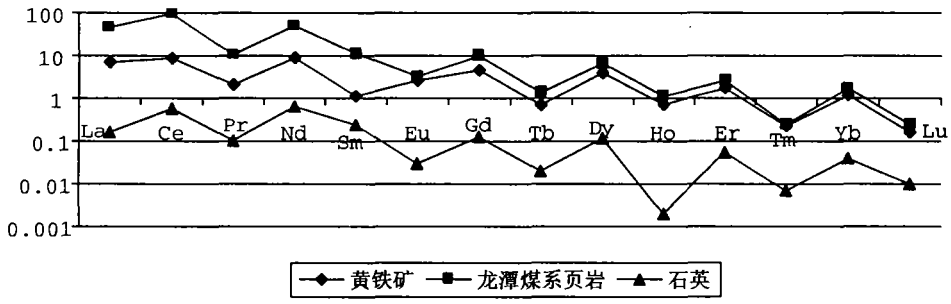


图 1　高砷煤含煤岩系及其中单矿物 REE的球粒陨石标准化模式

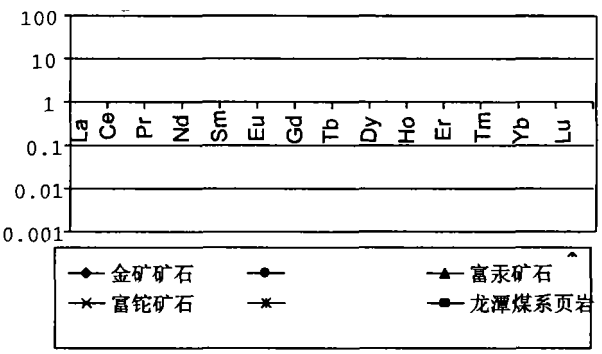


图 2　高砷煤含煤岩系及其围岩
REE的球粒陨石标准化模式

高砷煤含煤岩系稀土元素地球化学特征为：稀土总量低，轻稀土相对富集，铕呈小的负异常，铈呈小的正异常。

高砷煤中黄铁矿的稀土元素含量总量相对于龙潭煤系页岩和峨眉山玄武岩都小（表 3，图 1)，与它们的 LREE /HREE比值接近，轻稀土相对重稀土富集，铕呈正异常，铈呈负异常。ΣREE为 44.16，其球粒陨石标准化曲线向右倾斜，特征与龙潭煤系页岩基本相同，以 Eu为界，轻稀土元素偶项元素相对富集，而重稀土元素则是奇项元素相对富集。

高砷煤中石英的稀土元素总量较龙潭煤系页岩低很多，ΣREE为 2.16，球粒陨石标准化曲

岩具有相同的稀土元素地球化学特征，两条曲线几乎完全重合，表明二者具有同源性，即峨眉山玄武岩与龙潭煤系页岩在稀土元素组成上具有继承性。

高砷煤区附近金、汞、铊、锑矿石的稀土元素含量和分配特征见表 3和图 2。

从图表可以清楚地看出，高砷煤围岩的球粒陨石标准化曲线均为向右倾斜的平滑曲线，具火山岩的稀土元素组成模式特点，轻稀土分异程度稍大，富轻稀土。各曲线特征相同，除锑矿外，它们与龙潭煤系页岩具有相同的稀土元素地球化学特征，特别是金矿矿石与龙潭煤系曲线重叠性更佳，表明金、汞、铊矿石与龙潭煤系中的砷具有同源性，即高砷煤及其围岩与峨眉山玄武岩在稀土元素组成上具有继承性。

锑矿石的标准化曲线虽然与峨眉山玄武岩及其它岩石的曲线相似，具有相同的斜率，δCe> 0.10，同为还原环境，但锑矿石各稀土元素含量及稀土元素总量均明显低得很多。这表明锑矿石与龙潭煤系中的砷同源于峨眉山玄武岩。但随着蚀变程度的加深，稀土元素总量会减少，锑矿石的蚀变程度可能要高于金、汞、铊矿石和龙潭煤系页岩。

在 La/Yb—ΣREE 相关图上（图 3)，龙潭

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

组含煤地层、峨眉山玄武岩和金矿矿石都集中在玄武岩和沉积岩过渡区域，也可推测高砷煤中砷的来源与该区晚二叠世峨眉山玄武岩浆喷发、热液作用有关。

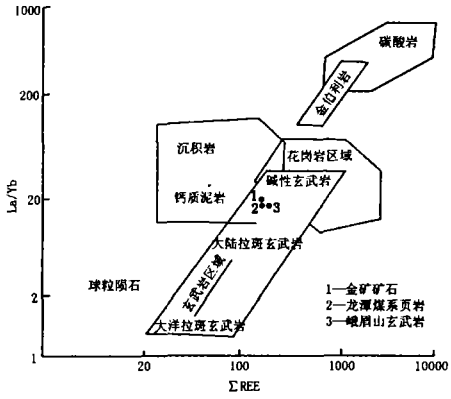


图 3　La/Yb—ΣREE相关图

5　结论

本文通过大量的样品分析测试，对黔西南高砷煤的元素地球化学特征进行了分析，探索了高砷煤中微量元素、稀土元素的地球化学行为，为深入研究高砷煤的形成机理奠定了理论基础。

(1) 黔西南高砷煤各具个性，但地质地球化学研究表明，它们有不少本质的共同之处和成因联系：砷与金、汞、锑、铊密切共生，高砷煤附近总有金、汞、锑、铊矿床（点）；高砷煤含煤岩系下伏的峨眉山玄武岩（“大厂层”）砷含量与世界玄武岩中砷的平均含量相比较，其值明显偏高；As在“大厂层”中高度浓集，其富集系数在 16以上（16~ 920），峨眉山玄武岩中 As的含量也很高。

(2) 稀土元素作为成矿物质来源的良好地球化学指示剂，可以通过研究地质体中稀土元素的组成和配分来探讨

(3) 高砷煤对稀土元素有选择性，轻稀土中偶项元素含量高，而奇项元素含量低；相反，重稀土元素偶项元素含量低，奇项元素含量高，高砷煤系中岩石、矿物及附近矿床的稀土配分曲线与玄武岩的稀土配分曲线基本一致，表明高砷煤中的砷是后期成矿热液萃取矿源层——玄武岩的砷等成矿物质，改造龙潭煤层形成的，是一个复杂的成矿热液演化的结果。

[参 考 文 献]

[1] 丁振华，等．黔西南高砷煤的分布规律及地球化学特征[J]．地球化学，2000，29：490—494.
[2] 毛德明，张启厚，等．黔西南峨眉山玄武岩及其有关矿产[M]．贵阳：贵州科技出版社，1992：77—79.
[3] 聂爱国，等．贵州西南地区高砷煤与低温元素矿化的关系[J]．贵州地质，1995，12(4)：317—321.
[4] 聂爱国，谢宏．峨眉山玄武岩浆与贵州高砷煤成因研究[J]．煤田地质与勘探，2004，32(1)：8—10.

Geochemistry of the Elements in High-As Coal in Southwestern Guizhou

XIE Hong　NIE Ai-guo

(Institute of Resource and Enwironment, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

[Abstract]　A research on geochemistry of the elements and the geochemistry behavior of REE and trace elements in high-As coal reveal that the formation mechanism of high-As coal is complex in southwestern Guizhou. The analyses indicate that high-As coal differ from the opposite in trace elements content distinctively. The arsenic in the coal-bearing rock series has the same origin with the Au, Hg and Tl ores and the shale in the coal-bearing rock series have inheritance against the basalt of the Emeishan Formation.

[KeyWord]　high-As coal; geochemistry; southwestern Guizhou

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net