

文章编号: 0253-9993(2013)01-0103-11

毕节地区晚二叠世煤中微量元素的分布赋存规律 及控因分析

程 伟¹ 杨瑞东¹ 张 覃^{2,3} 崔玉朝⁴ 高军波¹

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 矿业学院 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室 贵州 贵阳 550025; 4. 山东煤田地质局 山东 泰安 271000)

摘 要: 基于贵州毕节地区 13 份煤矿勘探报告中的灰分、硫分、煤灰化学成分以及煤中 Ge, Ga, U, Th, V, Cl, As, F, Pb, Cu, Zn 等 11 种微量元素含量等数据, 探讨了贵州毕节地区煤中微量元素的富集特征、赋存规律及其控制因素。引入“储量权重系数”方法计算了毕节地区煤中 11 种微量元素的“储量均值”。研究表明: 毕节煤中 Pb, Cu, Zn, U 和 V 异常富集, Ga 较为富集, F, Th 略有富集, Ge, Cl 含量较低, As 含量高于中国煤, 但明显低于美国煤。相关性分析显示 F 可能主要赋存于碳酸盐矿物中, Pb 和 Cu 可能以硫化物形式与铁硫化物共生, Cu 表现出一定的有机亲和性。Cu, Zn, V 等元素的富集可能与陆源区富含上述元素的峨眉山玄武岩风化产物的供给有直接关系; 微量元素的富集受沉积环境的控制, 海水影响较弱时, 陆表迁移性较强的元素如 Ge, Ga, Th 等易于在煤层中富集, 海水影响较强环境下煤中 V 含量较高。此外, 毕节地区煤中部分元素异常富集可能与构造活动和成煤后热液改造作用有关。

关键词: 微量元素; 富集特征; 赋存规律; 控制因素; 毕节地区
中图分类号: P595 文献标志码: A

Distribution characteristics, occurrence modes and controlling factors of trace elements in Late Permian coal from Bijie City, Guizhou Province

CHENG Wei¹, YANG Rui-dong¹, ZHANG Qin^{2,3}, CUI Yu-chao⁴, GAO Jun-bo¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China; 4. Shandong Coal Geological Exploration Bureau, Tai'an 271000, China)

Abstract: Based on thirteen exploratory reports for coal mines from Bijie City, Guizhou Province, data about basic coal features such as sulphur content, ash yield, ash composition and concentration of eleven trace elements as Ge, Ga, U, Th, V, Cl, As, F, Pb, Cu and Zn was systematically analyzed and modeled, and the distribution characteristics, occurrence modes and controlling factors of those trace elements in Bijie coal were investigated. In order to obtain a relative accurate content level of those eleven trace elements in Bijie coal, a parameter called “Reserves Weight Coefficient” was applied. Results show that in Bijie coal Pb, Cu, Zn, U and V are abnormally enriched, Ga is relatively enriched, F and Th are slightly enriched while Ge and Cl are both lower than the Clarke Value, concentration of As in Bijie coal is higher than the common Chinese coal but markedly lower than the USA coal. Correlativity analysis reveals that F may occur in carbonate minerals, Pb and Cu are probably hosted in sulphide minerals and Cu shows a certain degree of organic affinity. Evidence suggests that on the one hand enrichment of Cu, Zn and V in Bijie coal can be attributed to Emeishan basalt in terrigenous province whose content of those three elements are relatively high; on the other hand

收稿日期: 2011-12-27 责任编辑: 韩晋平

基金项目: 教育部 211 重点学科建设基金资助项目(2009003); 贵州大学博士点建设基金资助项目

作者简介: 程 伟(1983—) 男, 湖北黄冈人, 博士研究生。E-mail: wcheng1983@126.com; 通讯作者: 杨瑞东(1963—) 男, 教授, 博士生导师。E-mail: rdyang@gzu.edu.cn

trace elements enrichment in coal are controlled by sedimentary environment, specifically some elements that migrate easily in continental sedimentation process such as Ge, Ga and Th tend to be of higher content in coal when the seawater influence is weakening. V is enriched in coal when the influence is strong. In addition, some elements' abnormal enrichment in Bijie coal is believed to be linked with the tectonic movement especially hydrothermal fluid.

Key words: trace elements; enrichment characteristic; occurrence mode; controlling factors; Bijie city

贵州煤炭资源总量丰富,埋深 2 000 m 以浅资源总量约 2 419 亿 t,居全国第 5 位,是我国南方重要能源基地。毕节地区分布有毕威煤田、织纳煤田及黔北煤田西南部,区内 321 处矿井的总保有资源量为 28.26 亿 t,占全省总保有资源量的 33.33% [1]。煤是一种成分复杂的固体可燃有机岩,含多种微量元素,煤中微量元素的含量及其赋存形式等研究对煤炭资源清洁利用、环境效应评价以及有益伴生矿产综合利用等具有重要意义 [2]。贵州西部晚二叠世煤中含量普遍较高的有毒害微量元素近年来引起了较多学者关注 [3-7],例如烟煤型氟地方病以及局部煤层中砷的异常富集等均屡见报导 [8-13]。前人关于毕节地区煤中异常富集微量元素的研究报道,多集中于局部地区或局部煤层中由次生地质作用引起的富集 [14-16],以及煤中稀土元素的地层层序意义等 [7,17-18],但针对区域内煤中微量元素的总体分布特征和富集规律的研究尚少,难以揭示毕节地区煤质特征全貌,煤层对比及煤地质地球化学研究也受到一定限制。本研究基于毕节地区 13 个煤矿的勘探中获得的大量一手数据(全为钻孔岩芯样品,大部分元素测试数据量超过 1 000)(图 1),重点对毕节地区各矿井主采煤层的灰分、硫分、煤灰化学成分及煤中 11 种微量元素含量等数据分煤层进行整理,引入“储量权重法”,采用“煤层—煤矿—矿区”两级加权计算了毕节地区煤中 11 种有害微量元素的储量权重值,对毕节地区煤质资源特征进行评估,在此基础上重点研究了煤中微量元素含量的富集特征、赋存规律及其控制因素,为毕节地区煤炭资源高效、洁净利用提供科学参考。

1 含煤区地质背景

毕节地区晚二叠世聚煤盆地位于扬子准地台西缘,成煤期属于华南晚二叠世陆表海坳陷盆地的一部分,其西侧是呈南北向延伸的康滇山地。贵州晚二叠世被 4 条同沉积断裂划分为几个不同的沉积区:纵贯中部的遵义—贵阳 NNE 向断裂以东海相沉积较发育,含煤性差;盘县—水城 NNE 向断裂以西主要为陆源剥蚀区,未接受沉积;这两条断裂控制的中间地带主要发育海陆交替相沉积,是晚二叠世主要聚煤场所;此沉积区又为水城—瓮安 EW 向断裂划割为黔北隆起



图 1 毕节地区采样点分布

Fig. 1 The sampling locations in Bijie city

和黔南凹陷两个沉积区,其中黔南凹陷区内册亨—罗甸断裂及紫云—水城断裂以南地区长期为深水环境裂陷型盆地浊流沉积,未发育煤层。在上述构造控制下,贵州西部晚二叠世聚煤沉积环境总体自西向东发育陆相—海陆交替相—浅海相—深海相等沉积相 [19-21]。毕节地区除南部织金、纳雍外,大部区域当时属黔北隆起区,沉积速率略缓于黔南凹陷区,区内含煤地层广泛分布,沉积相多样。西北部威宁、赫章等地受晚二叠系峨眉山玄武岩影响主要为剥蚀区或发育陆相沉积,东部地区以海陆过渡相、浅海相沉积为主,含煤岩系岩性组成以陆源碎屑岩、泥质岩、碳酸盐岩及少量火山碎屑岩为主。煤层主要发育于海陆交替相,频繁的海退海进使含煤地层具多级旋回特征(图 2)。

2 数据测试及统计方法

主要对山东省煤田地质局在贵州毕节地区完成的 13 份煤矿地质勘查报告中大量基础数据进行整理和建模。

(1) 数据测试方法。水分、灰分和挥发分依据

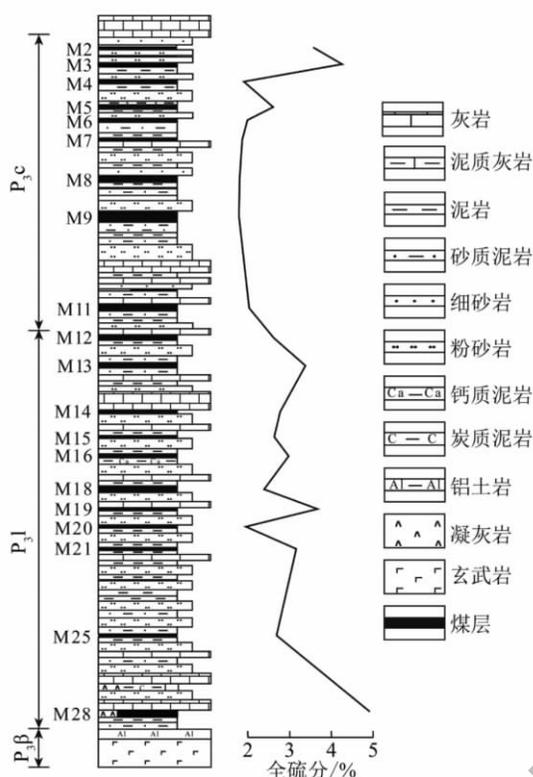


图 2 黔西地区含煤地层综合柱状示意及煤中硫分纵向变化曲线

Fig. 2 Sedimentary sequence of the Qianxi coalfield, Bijie City and vertical variability curve of sulphur content in coal

GB/T 212-2008 测定; 全硫分依据 GB/T 214-2007 测定; 煤灰成分分析依据 GB/T 1574-2007 测定, 其中 Al, Fe, Ca, Mg 以 EDTA 络合滴定, Si, Ti 以分光光度法测定, K, Na 和 Mn 以原子吸收测定, 以上测试在山东煤田地质局煤质检测中心和完成。煤中微量元素 Cl 采用高温燃烧水解-电位滴定法测定(GB/T 3558-1996), F 采用氟离子选择性电极法测定(GB/T 4633-1997), Ge, As 采用氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定, 其它微量元素(Ga, U, Th, V, Pb, Cu, Zn)采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。ICP-MS 测定的具体步骤为: 准确称取已磨至-200 目的煤样品 50 mg 置于消解罐中, 加入 HF 和 HNO₃ 后密封恒温加热, 待试样消解完全后取出蒸干, 再加入 1:1 HNO₃ 恒温 24 h 后蒸干, 加入少量 1:1 HNO₃ 溶解盐类后再加入 Rh 内标溶液, 以稀 HNO₃ 溶液稀释后用质谱仪测定, 测试工作委托山东省冶金科学研究院完成。

(2) 数据统计方法。考虑到煤中微量元素含量差异较大且各煤矿、各煤层储量不等, 直接统计算术均值难以客观评价煤中有害元素含量水平, 因此引入“储量权重系数”, 即用煤样所代表的储量作为“权重因子”计算储量权重值^[2, 22]。本研究采用“煤层—煤

矿—煤矿区”两级储量加权法, 计算了毕节煤中 Ge, Ga, U, Th, V, Cl, As, F, Pb, Cu 和 Zn 等 11 种微量元素的储量权重值, 计算表达式为

$$C_{qz} = \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{\sum_{i=1}^m c_i r_i}{\sum_{i=1}^m r_i} \right) \frac{\left(\sum_{i=1}^m r_i \right)_j}{\sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^m r_i \right)_j} \right]$$

式中 j 为煤矿编号; i 为煤层编号; c_i 为单煤层微量元素初始含量; r_i 为单煤层储量; C_{qz} 为计算的该矿区最终储量权重值。

3 煤的微量元素分布及赋存特征

3.1 微量元素分布特征

为研究微量元素在煤中的总体富集程度, 将毕节地区煤中微量元素的储量权重值与地壳克拉克值、华南晚二叠世煤、中国煤以及美国煤中的微量元素含量进行平行对比(表 1)。毕节地区煤中 11 种微量元素含量与克拉克值相比, 相对亏损的元素是 Ga, Th, V, F, 前 3 种元素的富集比均为 0.71, F 的富集比仅为 0.21; Ge, Cl, Zn, U, As, Cu 和 Pb 等相对富集, 其富集比分别为 1.27, 1.88, 1.97, 2.88, 2.94, 3.49 和 8.06。

煤中的 F 因“氟中毒地方病”在煤地球化学研究中广受关注。F 在毕节地区煤中含量为 134.10 $\mu\text{g/g}$, 该值与 Zheng 等^[9]报道的黔西织金地区煤中 F 含量(143 $\mu\text{g/g}$)相近, 高于代世峰等^[23]报道的贵州西部晚二叠世煤 F 平均含量 83.1 $\mu\text{g/g}$, 后者的测试样品包括了采自普安、晴隆、盘江等地的低氟煤, 致使平均值偏小。因此认为毕节地区煤中 F 含量在 140 $\mu\text{g/g}$ 左右是可信的, 该值高于美国煤的均值 96 $\mu\text{g/g}$, 略高于中国煤中 F 均值 130.00 $\mu\text{g/g}$ (表 1), 但不属异常富集。任德怡等^[2]对黔西“地方氟中毒”进行了探讨, 认为黔西地方氟中毒不是起因于煤本身或饮用水, 而归因于用作煤燃烧添加剂及制作煤球黏合剂的高氟黏土。Dai 等^[11]还对毕节织金燃煤过程中 F 的污染源、传播途径及防治措施等进行了深入研究。

毕节煤中 Ge 含量变化于 1.00 ~ 4.00 $\mu\text{g/g}$, 均值为 1.91 $\mu\text{g/g}$, 与中国煤(2.78 $\mu\text{g/g}$)和 华南晚二叠世煤(2.95 $\mu\text{g/g}$)相比明显偏低, 且明显低于美国煤中 Ge 含量 5.24 $\mu\text{g/g}$ (表 1)。V, Ga, Th 等元素在毕节地区煤中的含量分别为 95.74, 10.59, 6.82 $\mu\text{g/g}$, 与 Dai、李大华等的报道值大致相近^[3, 24], 但均高于华南晚二叠世煤、中国煤和美国煤中相应元素的含量(除 Th 值略低于华南晚二叠世煤外), 其中 V, Ga 在毕节煤中的含量分别是中国煤中含量的 2.7 倍和 1.6 倍

表 1 毕节地区矿区煤质、煤灰成分及微量元素含量(单位是 $\mu\text{g/g}$, Cl 的单位是%)

煤种及煤层	煤质成分/%														微量元素/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)													
	M_{ad}	A_d	V_{ar}	S_{td}	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MnO_2	Ge	Ga	U	Th	V	Cl	As	F	Pb	Cu	Zn				
黔西柏杨煤矿-M2	2.55	23.81	9.59	3.69	45.18	22.21	1.97	1.04	21.85	1.72	1.92	1.07	0.05	1.50	8.57	3.12	8.57	73.00	0.03	3.71	99.57	99.29	112.86	84.29				
黔西柏杨煤矿-M3	2.48	22.99	9.70	4.37	41.80	22.24	2.25	0.99	23.64	1.84	2.46	1.04	0.06	2.17	8.83	nd	9.50	61.50	0.04	16.17	116.17	125.00	153.33	85.00				
黔西柏杨煤矿-M4	2.91	24.05	9.34	2.97	46.91	24.65	1.29	1.33	18.67	2.06	1.74	1.32	0.04	2.00	16.43	nd	10.00	132.00	0.03	5.00	146.71	119.57	191.00	106.71				
黔西柏杨煤矿-M9	2.67	22.05	8.67	2.29	47.09	23.37	2.96	1.56	15.87	2.19	1.88	1.06	0.07	1.93	11.00	nd	9.67	69.53	0.03	2.67	107.13	120.00	153.80	118.33				
黔西-金家寨煤矿-M9	1.01	12.55	7.37	0.91	55.25	31.42	1.33	0.29	3.60	2.16	0.81	2.42	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	39	nd	nd	nd				
黔西-金家寨煤矿-M13	2.11	17.94	8.68	4.28	46.54	15.94	2.43	0.95	25.65	1.44	1.54	1.23	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13.1	157	nd	nd	nd				
黔西-金家寨煤矿-M14	1.29	19.00	7.25	1.78	36.31	21.48	2.90	0.80	27.60	1.73	2.17	1.44	0.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.3	181	nd	nd	nd				
黔西-金家寨煤矿-M15	1.36	14.92	7.89	1.99	46.54	30.60	0.96	0.89	10.20	1.99	2.67	1.78	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.3	194	nd	nd	nd				
黔西龙场井田-M9	2.02	22.89	10.2	3.46	46.40	19.75	2.91	1.23	21.73	1.59	1.00	0.99	0.06	1.50	8.50	8.00	8.60	63.00	0.03	3.70	138.70	100.00	159.44	93.11				
黔西龙场井田-M16	1.98	24.72	10.21	3.87	49.57	20.99	1.32	0.94	20.61	2.05	1.16	0.98	0.05	1.57	6.71	5.50	7.14	203.14	0.02	17.00	80.57	87.00	251.60	136.00				
黔西龙场井田-M18	2.15	24.88	9.58	2.84	50.78	23.10	1.30	0.97	16.26	2.60	1.43	1.17	0.05	1.47	10.61	5.60	8.56	92.55	0.02	13.66	124.24	96.48	163.78	121.96				
黔西龙场井田-M19	1.97	21.12	8.92	3.78	47.44	19.39	1.43	0.97	23.44	2.02	1.56	1.10	0.06	1.73	7.27	nd	9.47	96.20	0.03	36.07	114.47	103.20	245.60	116.80				
黔西龙场井田-M20	2.19	22.17	9.27	2.06	53.03	22.58	1.48	1.10	13.77	2.25	1.57	1.33	0.06	1.67	10.45	5.14	8.41	87.68	0.02	3.18	128.23	105.00	165.00	114.20				
黔西龙场井田-M21	1.92	23.51	9.26	3.28	49.91	18.94	1.74	1.07	20.61	2.01	1.24	1.12	0.06	1.81	8.82	4.50	8.41	72.24	0.02	4.94	158.94	99.15	157.46	105.85				
黔西龙场井田-M25	1.73	21.57	8.68	2.80	45.99	21.14	2.03	1.12	21.92	1.88	1.84	1.15	0.06	2.15	10.31	nd	11.23	68.69	0.02	5.38	126.08	110.00	156.85	123.23				
黔西龙场井田-M28	1.80	30.35	10.99	5.04	35.55	18.71	8.22	1.31	23.76	1.11	2.94	0.60	0.14	1.80	15.00	4.00	11.20	78.60	0.02	5.00	315.80	153.75	101.75	168.25				
黔西龙井煤矿-M8	2.44	20.61	7.84	2.15	50.74	23.39	2.20	1.14	15.37	1.39	1.06	1.37	0.07	1.76	11.19	3.67	9.05	80.00	0.03	4.00	89.95	114.29	131.43	143.21				
黔西龙井煤矿-M13	2.39	23.37	8.44	3.22	44.63	22.71	2.31	0.89	21.14	1.21	1.74	1.23	0.07	1.73	13.87	5.00	8.60	74.54	0.03	4.67	166.13	93.00	108.00	127.00				
黔西龙井煤矿-M14	2.33	29.75	10.36	4.73	47.43	19.13	4.24	1.08	18.61	0.74	2.32	0.68	0.08	2.50	11.50	nd	11.00	125.00	0.03	3.40	251.91	112.50	101.25	148.75				
黔西龙井煤矿-M15	2.42	26.60	10.64	3.35	42.60	21.21	8.46	1.97	15.11	0.76	1.41	1.14	0.31	1.67	16.87	4.67	9.60	61.54	0.03	3.20	276.25	97.00	87.00	149.00				
黔西磨盘山井田-M5	1.77	22.27	9.07	3.05	49.57	24.24	3.35	1.27	13.87	2.14	1.26	1.42	0.04	1.81	9.07	4.23	5.65	67.67	0.01	9.19	97.95	nd	nd	nd				
黔西磨盘山井田-M9	1.79	16.46	7.96	1.13	51.94	27.89	2.33	1.15	8.66	2.54	1.08	1.52	0.05	1.79	9.60	4.90	7.00	45.21	0.02	2.55	78.86	nd	nd	nd				
黔西磨盘山井田-M12	1.68	23.60	8.29	1.45	56.33	21.82	2.81	1.50	8.74	1.54	2.60	0.94	0.09	2.75	12.67	5.67	5.75	50.63	0.01	2.50	147.30	nd	nd	nd				
黔西磨盘山井田-M13	1.55	22.93	9.87	2.93	43.37	23.25	4.03	1.64	18.69	1.85	2.33	1.26	0.06	1.57	9.60	3.80	4.57	50.57	0.01	2.00	133.00	nd	nd	nd				
黔西磨盘山井田-M15	1.55	22.17	10.55	3.17	37.76	20.88	12.52	2.17	14.83	1.17	1.03	1.16	0.41	1.78	10.43	5.43	4.25	73.00	0.01	1.40	223.60	nd	nd	nd				
黔西青龙井田-M16	1.40	18.99	8.95	2.34	45.30	24.78	3.20	1.12	16.20	2.44	0.83	1.32	0.04	1.67	11.00	7.80	1.40	166.20	0.01	2.83	125.00	nd	nd	nd				

续表

煤种及煤层	煤质/%										煤灰成分/%														微量元素/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)									
	M_{ad}	A_d	V_{ar}	S_{td}	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MnO_2	Ge	Ga	U	Th	V	Cl	As	F	Pb	Cu	Zn										
黔西青龙井田-M18	1.55	20.79	9.11	2.15	47.13	24.53	3.87	1.01	15.36	1.93	0.74	1.01	0.03	1.75	11.00	6.00	1.00	106.67	0.01	1.25	171.00	nd	nd	nd	nd									
黔西白岩脚煤矿-M4	2.36	19.20	6.67	1.04	55.30	24.20	1.43	1.30	10.80	2.57	1.14	1.72	0.10	1.00	9.00	nd	11.00	87.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
黔西白岩脚煤矿-M9	2.54	23.51	7.15	2.01	53.30	20.60	1.87	1.29	16.20	1.68	1.73	1.53	0.08	2.00	12.00	nd	11.00	41.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
黔西白岩脚煤矿-M14	2.54	24.93	6.57	2.25	53.80	21.70	3.55	1.40	10.60	1.39	2.01	1.77	0.07	4.00	14.00	nd	13.00	31.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
黔西白岩脚煤矿-M15	2.18	25.60	7.19	2.51	32.50	26.00	12.70	1.07	12.60	1.19	1.67	2.26	0.11	2.00	30.00	nd	18.00	60.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M5	2.31	22.72	7.02	2.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.00	9.00	7.00	3.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M6	2.39	24.38	7.02	2.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.00	10.00	7.00	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M7	2.20	21.81	6.80	1.99	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.00	10.00	8.00	2.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M8	2.28	23.04	6.58	1.70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.00	11.00	8.00	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M9	2.19	20.18	6.47	1.71	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.00	10.00	8.00	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M11	1.91	27.78	8.29	2.18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.00	10.00	8.00	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
金沙龙凤井田-M12	2.01	27.62	10.12	4.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.00	23.00	8.00	5.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd									
大方对江井田-M18	2.23	23.15	8.21	1.98	47.48	28.10	1.77	1.67	14.76	1.68	1.23	1.52	0.09	1.32	9.64	6.73	8.02	110.86	0.02	4.42	90.20	125.25	204.29	103.92	103.92									
大方对江井田-M25	2.12	21.60	7.32	2.10	56.54	17.00	1.52	1.22	18.04	1.39	0.48	0.85	0.03	1.29	6.97	6.11	6.58	124.32	0.02	5.81	46.00	124.18	180.73	101.59	101.59									
大方对江井田-M29	2.30	23.01	7.70	2.13	54.13	19.29	1.50	1.58	17.16	1.62	0.63	1.14	0.34	1.43	7.52	5.78	6.32	77.17	0.02	3.06	52.06	137.50	184.92	103.42	103.42									
大方对江井田-M31	2.52	27.10	7.23	2.04	56.21	19.90	1.04	1.26	14.77	1.76	0.99	1.33	0.03	1.87	9.40	6.20	3.93	194.00	0.02	6.27	62.64	184.00	248.00	188.00	188.00									
毕节王家坝井田-M6-1	1.55	26.93	11.19	1.51	50.43	27.36	3.59	1.34	14.08	1.71	0.45	0.40	0.03	nd	nd	15.45	2.02	209.60	0.01	2.36	88.76	nd	nd	nd	nd									
毕节王家坝井田-M6-2	1.63	26.70	11.57	1.07	49.27	30.07	2.22	1.52	10.13	2.42	0.42	0.42	0.04	nd	nd	5.64	2.00	254.55	0.01	1.36	93.07	nd	nd	nd	nd									
毕节王家坝井田-M7	1.37	19.49	9.18	0.36	56.60	23.55	2.96	1.55	9.84	1.99	0.40	0.44	0.04	nd	nd	6.37	1.36	142.86	0.01	0.37	68.70	nd	nd	nd	nd									
毕节王家坝井田-M13	1.69	21.23	8.84	0.99	55.91	22.88	4.67	1.17	9.34	1.70	1.11	0.83	0.04	nd	nd	18.49	2.00	103.14	0.02	2.89	108.69	nd	nd	nd	nd									
织金马家田煤矿-M2	1.57	20.76	8.70	4.18	47.88	12.26	2.28	0.79	30.33	0.36	1.39	0.70	0.13	1.00	6.62	65.43	6.00	106.00	0.03	4.00	96.00	40.00	140.00	30.00	30.00									
织金马家田煤矿-M6	2.17	22.78	8.51	1.39	52.92	25.13	2.44	1.33	10.98	2.14	0.95	1.45	0.07	3.88	10.63	59.71	4.00	100.00	0.01	15.22	155.33	80.00	385.00	60.00	60.00									
织金马家田煤矿-M14	1.99	23.54	8.47	4.90	45.66	20.75	2.59	0.72	22.72	1.80	1.23	1.53	0.05	1.40	11.33	50.00	5.40	135.60	0.03	11.00	141.80	95.00	205.00	85.00	85.00									
织金马家田煤矿-M16	2.13	15.15	6.78	1.81	51.08	23.92	2.79	1.03	14.13	1.92	0.97	1.83	0.05	1.14	7.00	58.57	3.44	59.56	0.01	7.67	140.67	95.00	210.00	125.00	125.00									
织金马家田煤矿-M30	2.01	21.87	7.96	3.37	46.16	20.81	7.07	0.94	14.01	1.47	1.55	1.65	0.07	1.20	9.67	80.00	6.00	72.80	0.02	7.20	179.80	105.00	185.00	65.00	65.00									
织金牛场煤矿-M13	2.34	25.83	9.91	4.29	41.45	22.81	1.74	0.65	27.08	2.60	0.83	1.46	0.05	1.28	9.47	5.00	11.24	120.17	0.04	5.95	105.00	90.31	252.81	119.69	119.69									
织金牛场煤矿-M15	2.19	18.71	8.52	3.20	43.49	21.13	2.83	1.04	23.44	2.27	1.19	1.48	0.09	1.44	7.60	5.25	8.27	102.94	0.04	2.81	86.20	84.17	207.50	96.67	96.67									
织金牛场煤矿-M21	2.00	23.02	8.61	3.87	49.04	17.88	1.44	0.81	24.22	1.91	1.46	1.24	0.07	1.47	9.38	4.00	8.24	108.00	0.03	4.00	191.94	87.50	161.67	192.50	192.50									

续表

煤矿及煤层	煤质/%										煤灰成分/%										微量元素/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)									
	M_{ad}	A_d	V_{ar}	S_{ad}	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MnO_2	Ge	Ga	U	Th	V	Cl	As	F	Pb	Cu	Zn						
织金牛场煤矿-M29	2.09	19.04	8.12	3.04	47.01	20.38	1.69	0.84	21.67	1.94	1.52	1.48	0.07	1.38	10.00	4.67	9.37	88.47	0.04	4.62	131.00	100.33	234.33	204.67						
织金牛场煤矿-M32	2.08	28.62	9.83	4.07	44.84	20.50	5.25	1.01	20.63	1.47	2.40	0.98	0.06	1.86	12.29	6.00	11.43	90.43	0.03	4.00	296.57	96.67	128.33	121.67						
织金牛场煤矿-M34	2.10	23.61	8.38	2.91	50.81	18.38	3.42	1.58	17.35	1.59	1.01	1.29	0.15	2.40	12.33	5.00	11.80	43.50	0.03	2.50	270.40	136.67	110.00	188.89						
织金杨梅龙泰煤矿-M6	1.93	23.58	8.71	1.60	50.24	25.75	4.22	1.29	9.34	1.91	1.25	1.64	0.07	1.34	10.03	5.00	2.12	107.12	0.01	4.23	99.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M7	1.68	21.26	8.15	2.69	48.81	22.34	2.22	0.95	17.37	2.32	1.31	1.63	0.04	1.74	9.12	5.12	2.23	112.00	0.01	3.19	90.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M10	1.41	27.04	9.11	2.24	51.20	19.91	2.33	1.78	16.67	1.97	1.37	1.40	0.08	1.23	8.23	5.31	1.13	128.23	0.01	4.79	76.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M14	1.02	23.63	8.30	3.29	50.10	20.05	1.61	0.57	19.83	1.90	1.07	1.71	0.04	1.31	13.21	5.32	2.78	173.34	0.01	5.87	99.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M16	1.26	25.87	8.83	2.58	52.80	20.98	3.56	1.07	14.21	1.48	1.40	1.65	0.07	1.29	12.11	6.13	2.76	133.00	0.01	8.83	217.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M27	1.45	26.43	8.70	1.26	56.88	20.25	5.44	0.90	7.85	1.75	1.23	1.65	0.07	1.24	15.32	5.14	1.21	160.12	0.01	1.91	221.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M30	1.76	23.32	8.22	1.26	55.80	20.62	6.77	0.85	7.28	1.25	1.78	1.36	0.07	1.35	8.00	5.45	1.28	96.87	0.01	2.52	104.00	nd	nd	nd						
织金杨梅龙泰煤矿-M32	1.68	30.06	9.20	2.37	51.01	20.62	3.98	1.07	13.21	1.76	1.41	1.54	0.14	1.43	10.11	5.35	2.19	125.97	0.11	4.55	128.00	nd	nd	nd						
峨眉山玄武岩	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.26	20.80	1.50	5.50	288.00	nd	4.80	nd	5.30	95.50	99.00						
最小值	1.01	12.55	6.47	0.36	32.50	12.26	0.96	0.29	3.60	0.36	0.40	0.40	0.02	1.00	6.71	3.67	1.00	31.00	0.01	0.10	39.00	40.00	87.00	30.00						
最大值	2.91	30.35	11.57	5.04	56.88	31.42	12.70	2.17	30.33	2.60	2.94	2.42	0.41	4.00	30.00	80.00	18.00	254.55	0.11	36.07	315.80	184.00	385.00	204.67						
算术平均值	1.97	22.93	8.63	2.61	48.62	22.16	3.25	1.16	16.66	1.78	1.41	1.29	0.08	1.80	11.02	11.90	6.41	101.83	0.02	5.55	137.54	106.99	176.70	120.25						
标准偏差	0.44	3.52	1.21	1.14	5.44	3.46	2.44	0.34	5.73	0.46	0.58	0.40	0.07	0.60	3.82	17.59	3.78	46.14	0.02	5.77	63.57	25.25	61.35	39.87						
几何平均值	1.93	22.64	8.54	2.36	48.29	21.90	2.68	1.10	15.57	1.70	1.29	1.22	0.07	1.72	10.57	7.48	5.13	92.64	0.02	3.74	124.40	103.94	167.42	112.99						
储量加权值	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10.59	7.79	6.82	95.74	0.02	5.29	134.10	100.81	192.14	138.02						
克拉克值 ^[a]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.80	15.00	2.70	9.60	135.00	0.01	1.80	625.00	12.50	55.00	70.00						
华南晚二叠世煤 ^[b]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.95	8.27	4.49	7.81	94.69	0.02	6.37	206.50	26.95	40.51	41.69						
中国煤 ^[c]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.78	6.55	2.43	5.84	35.10	0.03	3.79	130.00	15.10	17.50	41.40						
美国煤 ^[c]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.24	5.44	1.80	2.98	22.20	0.06	24.70	96.00	11.70	15.90	64.20						
富集比 ^[c]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.27	0.71	2.88	0.71	1.88	2.94	0.21	1.88	8.06	3.49	1.97						

注: nd 表示缺少数据; 微量元素 Cl 的单位为%; [a]: Taylor S R. 1964 Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. [b]: 据美国联邦地质调查局煤质数据库 (1998) 并补充 Chou(1997)有关伊利诺伊州的数据; [c]: 富集比=毕节地区煤中元素含量/克拉克值。

(表 1)。As 在毕节地区煤中含量变化较大(0.10 ~ 36.07 $\mu\text{g/g}$), 平均为 5.29 $\mu\text{g/g}$, 明显高于中国煤的 3.79 $\mu\text{g/g}$, 但比华南晚二叠世煤均值(6.37 $\mu\text{g/g}$) 低, 且远低于美国煤中高达 24.70 $\mu\text{g/g}$ 的 As 含量(表 1)。李大华等报道贵州煤中 As 含量算术均值和几何均值分别为 20.16 $\mu\text{g/g}$ 和 4.41 $\mu\text{g/g}$, 其算术均值由于加进了兴仁个别地区的高砷煤使结果偏高^[24]。Dai 等计算贵州西部晚二叠世煤中 As 算术平均含量为 3.90 $\mu\text{g/g}$, 略低于本次计算值^[3]。As 在毕节煤中的相对富集主要是由于局部范围煤中 As 的异常偏高所致, 例如 As 含量超过 10 $\mu\text{g/g}$ 的煤层主要集中在黔西柏杨煤矿、黔西龙场井田和织金马家田煤矿, 其中黔西龙场井田的 16 号、18 号和 19 号煤层中 As 的平均含量分别为 17.00、13.66 和 36.07 $\mu\text{g/g}$, 属异常偏高。

U 在毕节地区煤中含量为 7.79 $\mu\text{g/g}$, 分别是华南晚二叠世煤、中国煤以及美国煤中 U 含量的 1.73、3.20 和 4.33 倍(表 1)。李大华等报道的贵州煤中 U 含量为 8.13 $\mu\text{g/g}$ ^[24], Dai 等报道中算术平均值与几何平均值相差较大, 分别为 14.0 和 3.9 $\mu\text{g/g}$ ^[3]。毕节地区煤中 U 含量以南部织金地区最高, 平均值

20.34 $\mu\text{g/g}$, 主要由于马家田煤矿的 5 个主采煤层中 U 含量异常偏高 2 号、6 号、14 号、16 号以及 30 号煤层中 U 含量分别为 65.43、59.71、50.00、58.57 和 80.00 $\mu\text{g/g}$, 远高于中国煤的平均 U 含量 2.43 $\mu\text{g/g}$, 为异常富集。Pb、Cu、Zn 等元素在毕节地区煤中含量分别为 100.81、192.14 和 138.02 $\mu\text{g/g}$, 明显高于华南晚二叠世煤、中国煤以及美国煤中的相应元素含量(表 1)。例如毕节煤中 Cu 含量分别是华南晚二叠世煤、中国煤以及美国煤中的含量的 4.74 倍、10.98 倍和 12.08 倍, 与前人统计的全国煤^[22-25] 及贵州煤^[3-24] 中 Pb、Cu、Zn 含量相比, 毕节煤中的 Pb、Zn 含量储量均值和算术均值都超过了其统计的最大值, Cu 的均值也远高于已有的报道均值, 因此 Pb、Cu、Zn 三种元素在毕节煤中属异常富集。

3.2 相关性分析——微量元素赋存状态探讨

煤中元素与灰分的相关性可一定程度上揭示该元素的有/无机亲和性等信息^[26], Querol 等^[27] 提出以 Al 代表铝硅酸盐矿物, Fe 代表硫化物, Zr 代表重矿物, P 代表羟磷灰石, 根据微量元素与上述参数相关性判断其赋存状态。毕节煤中微量元素与灰分、硫分及煤灰组成等参数的相关性列于表 2。

表 2 微量元素与部分煤质特征参数相关性系数
Table 2 Correlation between trace elements and coal quality parameters

参数	A_d	$S_{t,d}$	Ge	Ga	U	Th	V	Cl	As	F	Pb	Cu	Zn
A_d	1.00	0.33	0.10	0.40 ^b	0.19	0.11	0.30 ^a	0.28	-0.03	0.45 ^b	0.36 ^a	-0.30 ^a	0.25
$S_{t,d}$	0.33 ^a	1.00	-0.09	0.09	0.11	0.54 ^b	0.03	0.28	0.25	0.36 ^a	-0.23	0.36 ^a	0
Al	-0.12	-0.59	0.11	-0.24	0.08	-0.40	0.25	-0.20	-0.06	-0.42 ^a	0.14	0.35	0.02
Si	-0.29	-0.55	0.24	0.01	-0.14	-0.16	0.20	-0.25	-0.11	-0.25	0.14	0.30	-0.04
Ca	0.30 ^a	0.09	0.01	0.39 ^a	0.05	-0.09	-0.21	-0.09	-0.26	0.60 ^b	0.08	-0.43 ^a	0.07
Mg	0.28 ^a	-0.21	0.29	0.08	-0.21	0.01	-0.15	-0.21	-0.27	0.11	0.47 ^b	-0.18	0.14
Fe	0.12	0.79 ^b	0.19	-0.12	0.09	0.53 ^b	0.04	0.33 ^a	0.27	0.09	0.30 ^a	0.22	0.02
Ti	-0.32	-0.33	-0.08	-0.34	-0.22	-0.15	0.19	-0.08	0.12	-0.44	0.03	0.56 ^b	0.04
K	0.19	0.39 ^b	0.31 ^a	0.28	-0.07	0.36 ^a	-0.45	0.17	0.06	0.50 ^b	0.10	-0.48 ^b	0.10
Na	-0.36	-0.18	-0.05	0.32 ^a	0.14	0.06	-0.22	0.08	-0.01	-0.10	-0.05	0.47 ^b	0.01
Mn	0.17	0.14	-0.02	0.13	-0.06	0.18	-0.30	0.11	-0.12	0.33 ^a	0.09	-0.29	0.07

注: ^a 为显著性水平 < 0.05 (双侧检验); ^b 为显著性水平 < 0.01 (双侧检验)。

Ga 一般具有与 Al、Fe 和 S 较好的亲和性^[2], 但计算结果显示 Ga 与三者相关系数均未达到显著水平, Ga 与 Na 及 Ca 的相关性系数分别为 0.32 和 0.39, 因此部分 Ga 可能赋存在黏土矿物和碳酸盐矿物中。张军营等对黔西南晚二叠世煤中矿物成分研究表明方解石中含镓量平均为 3.26 $\mu\text{g/g}$ ^[28]。F 与灰分相关性达到显著水平, 显示出较明显的无机亲和性, F 与 Ca 和 Al 的相关性系数分别为 0.60 和 -0.42, 表明 F 在毕节地区煤中多以碳酸盐矿物形式存在, Dai 等对贵州西部煤中 F 赋存状态研究亦表明

F 部分赋存在氟磷灰石中^[16]。F 与 K 相关系数为 0.50, 因此 F 亦可能部分与伊利石、长石等矿物有关。Pb 与灰分相关系数为 0.36, 主要表现无机亲和性。Pb 与 Mg、Fe 相关系数分别为 0.47 和 0.30, 表明部分 Pb 可能存在于碳酸盐矿物(如铁白云石)中, Dai 等在毕节大方煤田 11 号煤层中发现高含量的脉状铁白云石, 且与硒方铅矿同脉共存^[16]。Pb 与 Fe 呈正相关表明 Pb 亦可能以硫化物形式存在, 该结果与前人的研究结论相似^[29-30]。Cu 与灰分的相关系数为 -0.30, 显示出一定的有机亲和性; Cu 与 Ca、Mg 呈

负相关(与 Ca 的相关系数为-0.43)这与 Cu 元素本身亲硫不亲氧的特性相吻合,而 Cu 与 Fe 和 $S_{T,d}$ 均具正相关,表明 Cu 可能部分赋存于铁或铜的硫化物中。张军营等测得黔西南 10 个煤样品中黄铁矿中 Cu 含量平均为 $31 \mu\text{g/g}$ ^[28]; Dai 等在大方 11 号煤层的石英脉中亦发现有黄铜矿存在^[16];笔者在野外考察时,亦见毕节煤中有明显的黄铁矿晶体和层状分布的黄铁矿(图 3)。

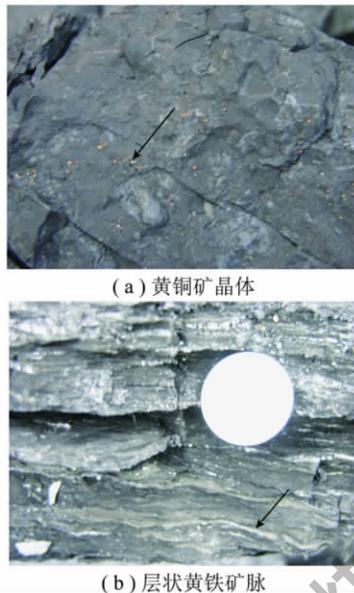


图 3 毕节黔西县雨朵镇 9 号煤层底板中黄铜矿晶体及层状黄铁矿脉

Fig. 3 Crystalloid chalcopyrite and pyrite veins in the floor of No. 9 coal seam, Yudu town of Qianxi county

煤中微量元素赋存状态研究是煤地球化学研究领域的难点之一,主要由于元素赋存状态复杂且较多无机矿物颗粒细微难以被直接研究。数理统计方法属间接方法,可大致揭示微量元素的有/无机亲和性及赋存特征,但易得到不同甚至相矛盾的结论。这是由于此方法:① 简化了原本复杂的赋存状态,例如本次研究中 Fe 与 $S_{T,d}$ 相关性系数 0.79,表明 S 主要以硫铁矿形式存在,但 Pb 与 Fe 具正相关却与 $S_{T,d}$ 呈负相关,难以解释;② 统计分析的结果具有不确定性,如研究 1~n 号煤样中某元素与灰分之间的相关性为 a,当从其中任意选取 m ($m < n$) 个样品的数据,计算所得的该元素与灰分间相关性为 b,实际上往往 $a \neq b$,甚至相差甚远,Eskanazy 等亦曾探讨了相关性分析和聚类分析的局限性^[31]。

4 微量元素富集成因分析

4.1 陆源区母岩和沉积环境对微量元素富集的影响

聚煤盆地的陆源区母岩是煤炭堆积过程中无机

物质的主要供给源,母岩性质决定了盆地充填物的矿物成分和化学性质^[2]。晚二叠世玄武岩大量喷发,在贵州西部形成西北高、东南低的地貌格局,随后海水由东至西入侵使贵州西部部分地区成为滨海环境,沉积形成了一套位于峨眉山玄武岩之上的海陆交替相含煤地层。海陆过渡相西北侧为玄武岩覆盖的康滇古陆,在晚二叠世继续被剥蚀,为贵州西部聚煤盆地的陆源母岩区^[20]。理论上陆源区母岩对煤中元素富集的影响至少应具有 3 个主要特征:① 母岩物是经各种地质营力搬运至聚煤盆地中,因此在平面上应该越靠近陆源区微量元素在煤中越富集;② 母岩需先经风化氧化然后迁移,因此容易风化、迁移性强的元素在煤中的富集应该更明显;③ 母岩中含量较高的元素,在煤层中富集应该更明显。

贵州西部玄武岩以威宁—赫章一带最厚,玄武岩中 V 含量为 $281 \mu\text{g/g}$,远高于地壳克拉克值。V 是较为活泼的金属元素,较易迁移,可由基性玄武岩遭受风化,暗色矿物分解释放出并搬运至泥炭沼泽中。毕节地区煤中 V 含量在东部、南部和西北部的平均含量分别为 82.15 , 108.64 和 $152.06 \mu\text{g/g}$ (表 3),西北部的对江井田 6-2 煤中 V 含量甚至高达 $254.55 \mu\text{g/g}$,整体上具有明显的“西高东低”特点。因此认为西北部地区煤中 V 含量偏高是由于大方—毕节等地更靠近玄武岩区,成煤过程接受了较多陆源物质的影响所致。Cu、Zn 在基性岩中含量最高,随着岩石由基性变为酸性含量逐渐降低。贵州西部峨眉山玄武岩中 Cu、Zn 含量较高,分别为 95.5 和 $99.0 \mu\text{g/g}$,沉积过程中 Cu 常以硫化物形式出现,风化后以络合物及离子态等形式被搬运;ZnS 亦较易风化,ZnSO₄ 溶解度大,易随流水迁移较远。西北部地区煤中 Cu、Zn 元素含量明显高于东部与南部,因此 Cu、Zn 在毕节地区煤中富集同样受到了西侧陆源区玄武岩风化产物混入的直接影响。朱炳泉等^[32]认为六盘水煤田各矿区煤中 Cu、V、Ni 等元素的富集与峨眉山玄武岩有关。Yang 等^[7]基于贵州西部二叠系主要可采煤层的元素地球化学研究分析,认为煤层中微量元素的富集主要受陆源碎屑供给的影响,并指出陆源碎屑主要来源于峨眉山玄武岩。李大华等在研究黔西滇东高砷煤中砷的物质来源时认为,来自康滇古陆的陆源碎屑物质是 As 富集的重要影响因素,并发现 As 浓度随煤层与陆源区距离增大呈减小趋势^[33],但这一规律在毕节地区煤中未被观察到,相反西北部煤中 As 含量相对较低,可能由于东、南部煤中 As 含量受到其它地质因素影响。

表 3 微量元素含量在毕节地区煤矿区平面上分布

Table 3 Concentration of trace elements in coal from various regions of Bijie

地区	Ge	Ga	U	Th	V	Cl*	As	F	Pb	Cu	Zn
东部(黔西)	1.97	11.70	6.00	7.58	82.15	0.021	6.23	147.73	108.45	152.51	121.36
南部(织金)	1.55	10.30	20.30	5.31	108.64	0.026	5.52	148.88	91.88	201.79	117.19
西北部(大方-毕节)	1.48	8.38	8.85	4.02	152.06	0.016	3.32	76.26	142.73	204.48	124.23

注: * 单位为%。

沉积环境对煤中微量元素富集影响主要表现为海水的影响,而海水的影响具体表现至少包括:①海水改变成煤沼泽体系的化学性质;②不同沉积环境所受海水动力影响程度不同;③海水进入成煤场所,直接输入无机质。贵州晚二叠世龙潭期主要成煤环境类型以三角洲为主,同时发育河流、泻湖和潮坪等^[34]。毕节地区正好位于海陆过渡部位,频繁海水进退对成煤环境有很大影响。

本次工作反复比较了 13 份矿井勘探报告中的煤层比对信息,基于岩性组合和煤中硫分变化,认为晚二叠世可能从聚煤开始至形成 M16 为缓慢的海退时期, M14 可能形成于快速的海进时期, M12 形成于第 2 个海退期,随后的煤层基本形成于第 2 次海进期。主要依据是: M14 之上普遍沉积较厚灰岩,且龙井煤矿 M14 中硫分高达 4.73%,白岩脚煤矿 M14 硫分为 2.25%,也证明 M14 可能形成于海侵过程。黔西白岩脚煤矿 M15 以下煤层缺失,由于该煤矿位于黔西县偏西位置, M15 以下煤层可能是由于海退后遭受剥蚀, M15 之上诸煤层则形成于海侵之后。M11 之上沉积层序中常见灰岩夹层,为第 2 次海侵特征,据此推测 M12 形成于海退期。由于煤中全硫分含量与海水影响直接相关,硫分自 M14 开始明显增大,暗示可能有海侵事件发生,此后 M13 后硫分开始迅速减小,正好与海退过程对应, M9 至龙潭组顶部煤层硫分的递增过程与第 2 次大的海进过程相一致(图 2)。上述分析与杨瑞东^[19]、王强等^[35]综合岩相古地理和稀土元素特征划分出两个大的海退与海进旋回的结论相似。

从黔西矿区煤中微量元素分布规律可知(图 4), M12 中 Ge, Ga, Th 较为富集,而 Cl, V, As, F 等元素相对较低, Ge, Ga, Th 等元素均较易在陆表地质地球化学作用中迁移^[2, 36],而 Cl, As, F 等元素则不易迁移,其活动常与岩浆作用有关。这可能是由于 M12 煤层形成于第 2 次大海退时期,经历了较长时间风化剥蚀后玄武岩中高含量的 Ge(1.5 μg/g), Ga(15.0 μg/g), Th(9.6 μg/g) 随风化产物被搬运至成煤环境中所致。有研究证明毕节地区 M12 煤层具有很高的稀土含量,主要由于较长时期内接受了稀土含量高的玄武岩

风化产物,是海退影响的结果^[17-18]。自 M12 向上, Ge, Ga, U, Th 等元素均呈递减趋势(除 Th 在 M5 形成后有增大),主要由于这些元素常以陆源风化产物迁移沉积, M12 之后发生的持续海侵过程使成煤过程中陆源物质的影响减小,致使上述元素未富集。受海水影响大的环境里煤中 V 含量较高^[37], M12 中较低的 V 含量正好与海退期对应,而 M14 中 V 含量很高则可能与 M14 聚煤时期发生的大规模海进相关。位于黔西西部的白岩脚煤矿 M4 煤层上下岩性组合主要为泥岩和粉砂岩,未见夹灰岩,成煤环境以三角洲为主,反映其成煤环境受海水影响较弱;而柏杨煤矿位于黔西矿区东部,其 M4 煤层上下岩性发生变化,夹较多炭质泥岩,其上部产薄层灰岩,其成煤环境应为潮坪和泻湖为主,柏杨煤矿 M4 煤层中 V 为 132 μg/g,明显高于白岩脚煤矿 M4 煤层中 V 含量(87 μg/g),应为海水作用结果。

4.2 次生地质因素的影响

较多学者认为贵州西部煤中 As, F 等元素的富集与构造及热液活动等有关^[4, 5, 14-16, 30]。黔西龙场井田 M9 与 M19 煤层成煤环境相似,煤层上下均为一套粉砂岩、炭质泥岩和灰岩组合,但 M9 煤层中 As, F 含量分别为 3.70 和 63.00 μg/g,而 M19 煤层中这两个元素的对应含量分别为 96.20 和 36.0 μg/g, As 在 M19 煤层中异常富集,此外龙场井田 M16 号煤层中 As 含量亦高达 13.66 μg/g,远高于黔西煤矿区平均值 6.23 μg/g。考虑到 As, F 常以岩浆作用富集而较难通过表生地球化学作用迁移,且龙场井田正处在断裂构造附近,认为 As, F 等元素的异常高含量很可能与低温热液作用有关。Pb 主要富集在钾长石及火成岩和变质岩的云母中,除黑云母外其它抗风化能力很强,沉积过程中 Pb 的硫化物及硫酸盐均难溶于水,且峨眉山玄武岩中铅含量不高(5.3 μg/g),因此峨眉山玄武岩风化产物对煤中 Pb 的富集贡献不大,但毕节地区煤中 Pb 普遍异常偏高,因此 Pb 的富集也可能是岩浆热液作用的结果。Zn, Cu 虽能经陆表迁移富集,但毕节地区煤中异常高的 Zn, Cu 含量不太可能完全来自于陆源碎屑风化物,可能亦与后期的低温热液改造作用有关。

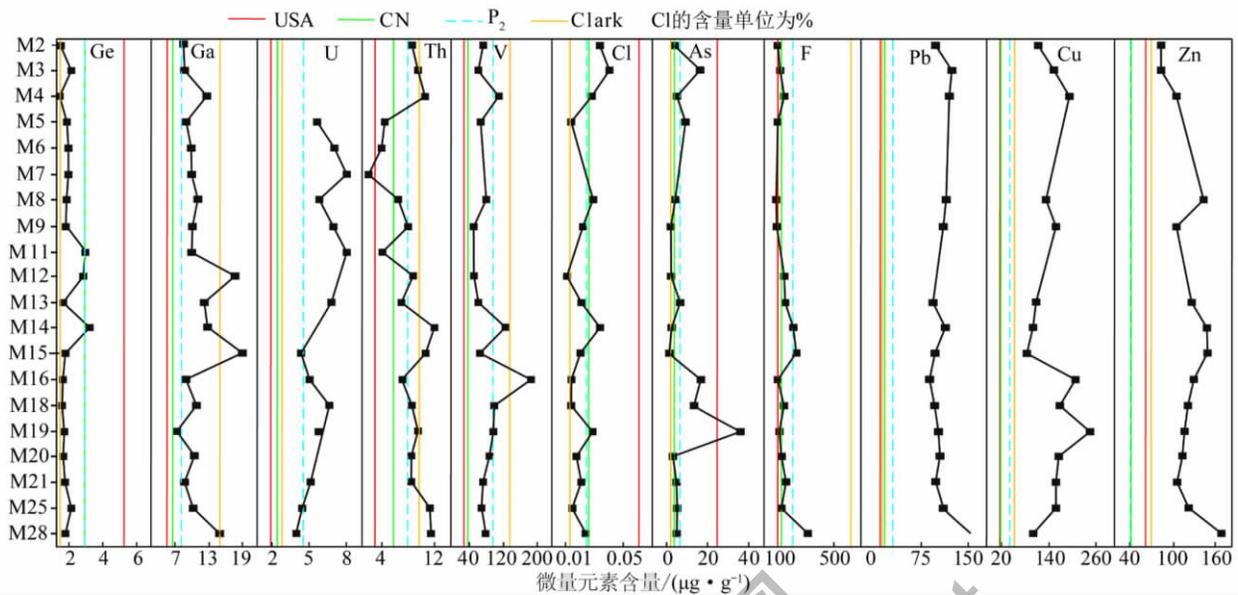


图4 毕节矿区煤中微量元素纵向分布规律及对比

Fig. 4 Vertical concentration of trace elements in coal from Bijie coal minging area

5 结 论

(1) 与中国煤及美国煤相比,毕节地区煤中 Pb, Cu, Zn, U 和 V 异常富集, Ga 较为富集, F, Th 略有富集, Ge, Cl 含量较低, As 含量高于中国煤平均值,但明显低于美国煤中含量,微量元素总体上较为富集。此外,本研究引入“储量权重系数”计算毕节地区矿区煤中微量元素的总体含量水平,其值较算术均值更为可信。

(2) 相关性计算结果显示, Ga, V, F, Pb 等元素含量与灰分具正相关,其中 F 与 Ca-Mg 相关性达到显著水平,暗示其可能主要赋存与碳酸盐矿物中, Pb 和 Cu 与 Fe 具有正相关,可能以硫化物形式与铁硫化物共生,但 Cu 与灰分负相关,表现出一定的有机亲和性。相关性分析一定程度上可揭示元素赋存状态,但属概略性、模型化的方法,具有一定局限性,宜作辅助手段。

(3) 毕节地区晚二叠世煤中较为富集的 Cu, Zn, V 等元素可能与陆源区(康滇古陆)富含上述元素的峨眉山玄武岩风化产物的供给有直接关系,且这几种元素在毕节地区煤中含量具有西北高、东南低的特点,应是由于西北部地区距离物源区较近所致。微量元素在煤中的富集受到沉积环境的控制作用,海水作用较弱时,陆源碎屑物质的影响可使陆表迁移性较强的元素如 Ge, Ga, Th 等元素在煤层中富集,而海水作用较强环境下煤中 V 含量往往较高。此外,毕节地区矿区中部分元素异常富集应与构造活动和成煤后热液改造作用有关,也是需要进行深入研究的方向。

参考文献:

- [1] 王书相, 易同生. 贵州省煤炭资源保障能力分析[J]. 贵州地质, 2010, 27(2): 111-115.
Wang Shuxiang, Yi Tongsheng. Analysis on the coal resource reserve ability of Guizhou Province [J]. Guizhou Geology, 2010, 27(2): 111-115.
- [2] 任德贻, 赵峰华, 代世峰, 等. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 79-82-83.
- [3] 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(1-2): 119-137.
- [4] Dai S F, Ren D Y, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: a review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization [J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94(1): 3-21.
- [5] Yang J. Concentrations and modes of occurrence of trace elements in the Late Permian coals from the Puan Coalfield, southwestern Guizhou, China [J]. Environ. Geochem. Health, 2006, 28: 567-576.
- [6] Qi L, Gao J F. Revisiting platinum group elements of Late Permian coals from western Guizhou Province, SW China [J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 75(3): 189-193.
- [7] Yang Ruidong, Liu Ling, Wei Huairui, et al. Geochemical characteristics of Guizhou Permian coal measure strata and analysis of the control factors [J]. Journal of Coal Science & Engineering (China), 2011, 17(1): 55-68.
- [8] Zheng B, Huang R G. Human fluorosis and environmental geochemistry in Southwest China [A]. Developments in Geoscience, Contribution to 28th International Geologic Congress, Washington DC [C]. Beijing: Science Press, 1989: 6-171.
- [9] Zheng B S, Ding Z H, Huang R G, et al. Issues of health and disease relating to coal use in southwest China [J]. International Journal of

- Coal Geology, 1999, 40(2-3): 119-132.
- [10] Belkin H E, Zheng B, Zhou D, et al. Preliminary results on the geochemistry and mineralogy of arsenic in mineralized coal from endemic arsenosis area in Guizhou Province, P R China [A]. Proceeding of 14th Annual International Pittsburgh Coal Conference (CD-ROM) [C]. Taiyuan, 1997.
- [11] Dai S F, Li W, Tang Y G, et al. The sources, pathway, and preventive measures for fluorosis in Zhijin County, Guizhou, China [J]. Applied Geochemistry 2007, 22: 1017-1024.
- [12] 聂爱国, 谢宏. 贵州西部高砷煤地质特征及其成因机制 [A]. 杨瑞东, 聂爱国, 张竹如, 等. 贵州沉积层控矿床研究新进展 [C]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2011: 118-165.
- [13] 傅丛, 白向飞, 姜英. 中国典型高砷煤中砷与煤质特征之间的关系及砷的赋存状态 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(1): 96-102. Fu Cong, Bai Xiangfei, Jiang Ying. Discussion on the relationship between the content of Arsenic and the coal quality characteristic and the Arsenic modes of occurrence in Chinese high Arsenic coal [J]. Journal of China Coal Society 2012, 37(1): 96-102.
- [14] Zhang J Y, Ren D Y, Zhu Y M, et al. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China [J]. International Journal of Coal Geology 2004, 57(1): 49-61.
- [15] 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(8): 1315-1330.
- [16] Dai S F, Chou C L, Yue M, et al. Mineralogy and geochemistry of a late Permian coal in Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids [J]. International Journal of Coal Geology 2005, 61(3-4): 241-258.
- [17] Wang Qiang, Yang Ruidong. Study on REES as tracer for late Permian coal measures in Bijie city, Guizhou Province, China [J]. Journal of Rare Elements 2008, 26(1): 121-126.
- [18] Wang Qiang, Yang Ruidong, Bao Miao. Rare elements stratigraphic significance in late Permian coal measures from Bijie City, Guizhou Province, China [J]. Journal of Rare Elements 2008, 26(5): 760-764.
- [19] 杨瑞东. 贵州晚二叠世岩相古地理与聚煤环境研究 [D]. 贵阳: 贵州工学院, 1989.
- [20] 徐彬彬, 何明德. 贵州煤田地质 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2003: 1-28.
- [21] 熊孟辉, 秦勇, 易同生. 贵州晚二叠世含煤地层沉积格局及其构造控制 [J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(6): 778-782. Xiong Menghui, Qin Yong, Yi Tongsheng. Sedimentary patterns and structural controls of Late Permian coal-bearing strata in Guizhou, China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2006, 35(6): 778-782.
- [22] 白向飞. 中国煤中微量元素分布赋存特征及其迁移规律试验研究 [D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2003.
- [23] 代世峰, 任德贻, 马施民. 黔西地方流行病——氟中毒起因新解 [J]. 地质论评, 2005, 51(1): 42-45. Dai Shifeng, Ren Deyi, Ma Shimin. Endemic Fluorosis in Western Guizhou: new discovery [J]. Geological Review 2005, 51(1): 42-45.
- [24] 李大华, 唐跃刚, 陈坤, 等. 中国西南地区煤中12种有害微量元素的分布 [J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(1): 15-20. Li Dahua, Tang Yuegang, Chen Kun, et al. Distribution of twelve toxic trace elements in coals from Southwest China [J]. Journal of China University of Mining & Technology 2006, 35(1): 15-20.
- [25] 唐修义, 黄文辉. 中国煤中微量元素 [M]. 北京: 商务印书馆, 2004: 1-390.
- [26] Kortenski J C, Sotirov A. Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bulgaria [J]. International Journal of Coal Geology 2002, 52(1-4): 63-82.
- [27] Querol X, Alastuey A, Chinchon J S, et al. Determination of pyritic sulphur and organic matter contents in Spanish subbituminous coals by X-ray powder diffraction [J]. International Journal of Coal Geology, 1993, 22(3-4): 279-293.
- [28] 张军营, 任德贻, 许德伟, 等. 黔西南煤层主要伴生矿物中汞的分布特征 [J]. 地质论评, 1999, 45(5): 539-542. Zhang Junying, Ren Deyi, Xu Dewei, et al. The distribution of mercury in major associated minerals from coal beds in Southwestern Guizhou [J]. Geological Review, 1999, 45(5): 539-542.
- [29] 王运泉. 煤及其燃烧产物中微量元素分布赋存特征研究 [D]. 北京: 中国矿业大学北京研究生部, 1994.
- [30] 赵峰华. 煤中有害微量元素分布赋存机制及燃煤产物淋滤实验研究 [D]. 北京: 中国矿业大学北京研究生部, 1997.
- [31] Eskanazy G, Finkelman R B, Chattarjee S. Some considerations concerning the use of correlation coefficients and cluster analysis in interpreting coal geochemistry data [J]. International Journal of Coal Geology 2010, 83(4): 491-493.
- [32] 朱炳泉, 常向阳, 张正伟, 等. 岩石圈地球化学边界时空结构与超大型矿床的形成 [A]. 赵振华, 涂光炽. 中国超大型矿床 (II) [C]. 北京: 科学出版社, 2003: 490-542.
- [33] 李大华, 陈坤, 邓涛, 等. 中国西南地区煤中砷的分布及富集因素探讨 [J]. 中国矿业大学学报, 2002, 31(4): 419-422. Li Dahua, Chen Kun, Deng Tao, et al. Distribution and enrichment factors of Arsenic in coals of Southwestern China [J]. Journal of China University of Mining & Technology 2002, 31(4): 419-422.
- [34] 杨瑞东, 陈文一. 贵州晚二叠世龙潭期富煤区分布及其控制因素 [J]. 煤田地质与勘探, 1990(4): 2-5.
- [35] 王强, 杨瑞东, 鲍森. 贵州毕节地区煤层中稀土元素在含煤地层划分与对比中应用探讨 [J]. 沉积学报, 2008, 26(1): 21-27. Wang Qiang, Yang Ruidong, Bao Miao. Discussion on the role of REE in stratigraphic subdivision and correlation in coal measure from Bijie City, Guizhou Province [J]. Acta Sedimentologica Sinica 2008, 26(1): 21-27.
- [36] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 216-234, 378-406.
- [37] 庄新国, 杨生科, 曾荣树. 中国几个主要煤产地煤中微量元素特征 [J]. 地质科技情报, 1999, 18(3): 63-66. Zhuang Xinguo, Yang Shengke, Zeng Rongshu. Characteristics of trace elements in coals from several main coal districts in China [J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18(3): 63-66.