

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

华北与黔西地区晚古生代煤层中铂族元素 赋存状态及来源

代世峰^{1,2)} 任德贻^{1,2)} 张军营³⁾ 李生盛¹⁾ 张霞¹⁾

1) 中国矿业大学(北京校区),100083; 2) 中国矿业大学煤炭资源教育部重点实验室,北京,100083
3) 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室,武汉,430074

内容提要 运用电离耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对中国华北和黔西地区晚古生代煤系中54个样品的铂族元素(PGEs)进行了分析。分析结果表明,煤中铂族元素主要是通过岩浆热液活动、低温热液流体、同沉积火山灰、陆源碎屑输入和海水等诸种地质作用形成的,前3种作用是造成煤中铂族元素异常的主要原因。低含量的铂族元素(正常背景值)主要来源于硅质陆源区,煤中铂族元素的背景值为:Ru = 0.005 μg/g, Rh = 0.014 μg/g, Pd = 0.181 μg/g, Ir = 0.001 μg/g, Pt = 0.037 μg/g。煤中铂族元素以 Pt-Pd 分配模式为特征,并且 Pd > Pt, Pd >> Ru, Rh, Ir, 其中 Pd 在煤中的背景值约为地壳平均值的18倍。Pd、Pt 与煤灰分呈正相关,表现出它与无机矿物的亲和性。

关键词 煤 铂族元素 异常值 背景值 华北和黔西地区

铂族元素在自然界中通常以自然金属、金属互化物、半金属互化物、硫化物和硫砷化物的形式存在(刘英俊等,1988)。铂族元素的原生富集几乎专与镁铁、超镁铁岩有成因联系,在与基性、超基性岩有关的铬铁矿、钒钛磁铁矿床中,也常常伴生铂族元素。但关于煤中铂族元素的地球化学资料甚少,对它们的来源和赋存形态了解的很不够。Finkelman 等(1981)认为煤中的 Pt 含量一般小于5 ng/g, Pd 通常小于1 ng/g, Rh 通常小于0.5 ng/g。据 Swaine(1990)资料,来自澳大利亚2个煤灰样中 Pt 含量分别为0.23%和3.6%。此外, Swaine(1990)还总结了部分国家煤中铂族元素的含量,认为煤中发现的铂族元素有 Rh、Pd、Ir 和 Pt, 而 Ru 和 Os 至今未见报道。我国关于煤中铂族元素的研究尚未见任何相关资料。本文以华北和黔西地区若干晚古生代煤为例,对铂族元素在煤中的含量、赋存形态、地质成因等进行了报道。

1 样品的选择和实验

本次研究的煤系样品采自宁夏石炭井矿区的1矿、2矿、乌兰矿,宁夏石嘴山矿区的1矿,宁夏韦州矿区太阳城矿,内蒙古准格尔矿区,河北峰峰矿区的新

3矿、万年矿、东苑城矿,以上共计晚古生代全层煤样18个、顶板1个、黄铁矿结核1个;贵州贞丰木桑矿区、织今矿区、晴隆高岭矿区、普安楼下矿区、兴仁大丫口矿区、六枝郎岱矿区、晴隆中营矿区、盘县泥堡矿区等,以上共计晚二叠世全层和分层煤样17个,不同成因的黄铁矿10个、方解石热液脉3个,泥岩夹矸2个,碳质泥岩2个。总计54个样品。样品采集方法按照“煤岩样品采取方法”行业标准 MT262-91进行。

由于经典的极谱法和原子吸收法测定地质样品中的铂族元素的准确度和检出限较差,目前测定铂族元素的方法主要有中子活化法和等离子体质谱法,但中子活化法的操作具有强放射性,而后者由于具有灵敏度高、检出限低、质谱图简单等特点,成为铂族元素测定的重要方法。谢烈文等(2001)利用 ICP-MS 分析了通古斯大爆炸地区沉积物中的超痕量铂族元素,为 ICP-MS 在分析富有机质地质样品中的铂族元素提供了可靠的借鉴。

首先将代表性样品破碎至200目,然后置于105℃烘箱中干燥8 h,称重;在550℃下灰化,计算其灰化率,以此灰分重量作为计算元素含量的标准,再根据灰化率转换为整个样品的元素含量;将灰化后的样品移至聚四氟乙烯坩埚中,加入1 mL HF,在电

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40202014,40072054)资助成果。

收稿日期:2002-06-22;改回日期:2002-11-26;责任编辑:刘淑春。

作者简介:代世峰,男,1970年生。现为中国矿业大学北京校区讲师,博士,主要从事煤和油气地质、地球化学研究。通讯地址:100083,北京市学院路丁11号,中国矿业大学资源与地球科学系;Email: dsf@cumtb.edu.cn。

热板上低温溶解,烘干;加入6 mL HClO_4 ,烘干;加入1 mL 浓 HNO_3 和少量的去离子水加热提取;再转移至25 mL 容量瓶中,加 Re 内标(浓度为10 $\mu\text{g/L}$),以扣除基体效应和仪器漂移带来的测试误差。实验中使用去离子水, HNO_3 和 HCl 在优级纯的基础上进一步纯化后使用,其他试剂均为优级纯,使用的标准溶液中各待测元素浓度为10 $\mu\text{g/L}$ 。

实验中由于无法找到相应的标准物质对分析方法进行校验,参照谢烈文等(2001)的方法进行了回收率实验,即在平行样品中滴加含 Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 各10 ng 的溶液进行回收率检验,各铂族元素的回收率及检出限如表1所示,可以看出,除 Ru 的回收率偏低外(78%),其他元素的回收率均大于90%,这可能是样品处理过程中 Ru 挥发损失的缘故,因为 Ru 在氧化环境下会被氧化成氧化钌。

表1 铂族元素回收率(%)及分析检出限($\mu\text{g/g}$)

Table 1 Recovery (%) and detecting limits of PGEs($\mu\text{g/g}$)

项目	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
回收率	78	91	97	93	94
分析检出限	0.005	0.001	0.001	0.002	0.002

最后用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,仪器型号为 Perkin-Elmer SCIEX Elan 500)对样品进行测试。实验条件为:扫描采集时间25 s;用 Re 进行信号最优化;扫描质量范围90~120和175~200;载气流速0.88 L/min;正向功率为1348 W,反射功率<5 W。

在测试中,考虑到同量异位素的干扰,如 ^{102}Pd 会对 ^{102}Ru 形成干扰,实验中选用了 ^{101}Ru ,其余4个铂族元素所用的同位素分别为 ^{103}Rh 、 ^{105}Pd 、 ^{193}Ir 和 ^{195}Pt 。

As、Zr、Fe、Se、Zn、Mo 等采用仪器中子活化分析(INAA)测定,分析仪器为高纯锗 γ 谱仪(美国 Ortec 公司; γ 谱仪对 ^{60}Co 的1332 KeV γ 线的分辨率为1.87 KeV);中子质量率为 $4 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$,照射时间为8 h。Cu 元素采用原子吸收光谱(AAS)测定,Hg 元素采用冷原子吸收光谱(CA-AAS)测定,F 元素采用离子色谱法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 煤中铂族元素的背景值与分配模式

表2是利用 ICP-MS 的铂族元素测试结果,从中可以看出,除由一些特殊地质现象(低温热液作用、火山灰作用、岩浆热液活动等)引起煤中铂族元素含

量异常外,所分析的正常煤样中(煤中的矿物主要由陆源碎屑供给)铂族元素含量较低,可视之为煤样背景值(表3)。但无论是正常的背景值还是异常值,煤中铂族元素都以 Pd 和 Pt 含量高为特征,并且 $\text{Pd} > \text{Pt}$, $\text{Pd} \gg \text{Ru}$ 、 Rh 、 Ir 。与黎彤(1976)统计的地壳中铂族元素丰度相比,Ru、Rh、Pd 在煤中的含量明显高于地壳中的含量,煤中 Pd 含量高出克拉克值约18倍,而 Ir 与地壳中的相当,Pt 略低于地壳中的含量。煤与黑色碳质页岩中铂族元素的分布具有类似特征,我国南方下寒武统黑色页岩,除富集 Ni、Mo 外,Pt、Pd 的含量较高,并且主要富集在 Ni、Mo 金属相中。

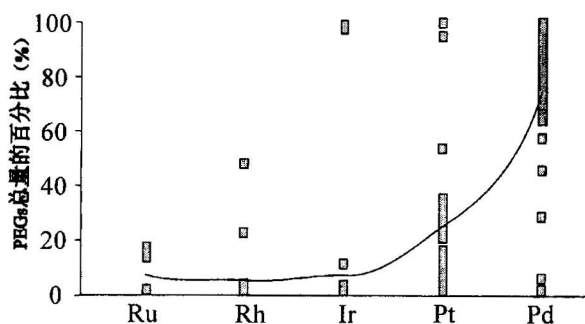


图1 煤中铂族元素的分配模式

Fig. 1 The distribution pattern of PGEs in coal

Варшал 等(2000)用内陆泥炭和大陆架海相沉积物中无灰腐殖酸对贵金属 Au(III)及铂族元素 Pt(IV)、Pd(II)、Rh(III)、Ru(IV)和 Os(V)的吸附性进行了实验研究,结果表明泥炭中的腐殖酸可吸附 Au(320 mg/g)、Pd(100 mg/g)、Rh(11 mg/g)、Ru(16 mg/g)、Os(23 mg/g),实际上不能吸附 Pt,由此可见,煤中铂族元素的背景值中 Pd 的高度富集,很可能反映了成煤初期泥炭沼泽阶段泥炭中腐殖酸对不同铂族元素的不同程度的吸附,由于腐殖酸不吸附 Pt,以致煤中 Pt 的背景值与地壳的克拉克值相比,略显低些。刘英俊等(1988)指出有机质富集 Pd 可能有以下两种因素造成,亦值得重视:① 有些植物灰中 Pd 的含量较高(285 $\mu\text{g/g}$)及 Pt、Pd 能形成极稳定的金属卟啉,说明有机质作用是造成 Pd 活动的可能原因;② PdCl_4^{2-} 可能被有机质还原为 Pd^0 , 且被吸附或再沉淀于有机质土壤中。

铂族元素在地球不同的圈层、部分天体物质和含铂族元素的不同地质体中有一定的分布规律,一般有 Ru-Pt、Ru-Os、Pt-Pd 等3种配分模式(涂光

焱,1998)。从所分析样品中铂族元素的分配模式图中看出(图1),煤中铂族元素的分布具有明显的 Pt-Pd 分配模式,并且一般 Pt<Pd。

2.2 煤中铂族元素的来源

从分析结果来看,煤中铂族元素的来源主要有以下几种:低温热液作用、岩浆热液活动、同沉积火山灰作用、陆源碎屑输入、海水供给。其中前3种可造成煤中铂族元素的异常。

2.2.1 低温热液作用

在 MPV-Ⅲ 显微镜和扫描电镜下,发现贵州织金矿区30煤层中(ZJ-30)石英脉发育,其体积百分含量占显微组分和矿物总量的9.4%(Dai et al.,2002)。煤层受构造运动比较明显,显微组分破碎严重,已明显属于构造煤的范畴,低温硅质热液流体就是沿着这些裂隙侵入到煤层中的(代世峰,2002)。硅质热液导致煤中铂族元素的 Pd (2.078 μg/g) 和 Pt (2.427 μg/g) 的含量较高,并且 Pd 略小于 Pt,表明在低温硅质热液体系中,Pd 和 Pt 化学性质都较为活跃,造成煤中铂族元素的异常。

贵州贞丰木桑煤层中,Pd 含量达 1.35 μg/g (ZM031) 和 1.32 μg/g (ZM06),Pt 为 0.03 μg/g (ZM06),其他微量有害元素也较高,以 ZM06 为例,As=225.7 μg/g,Hg=0.289 μg/g,Se=5.80 μg/g,Zn=1245.5 μg/g,这些煤分层多在煤层的近顶板和近底板,与后期低温热液活动有关(张军营,1999a;张军营,

表 2 铂族元素的 ICP-MS 测试结果(μg/g)

Table 2 ICP-MS experimental result of PGEs(μg/g)

样品编号	特征及时代	采样地点	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
3451Q	煤,C ₂	宁夏石嘴山1矿	bdl	bdl	0.072	bdl	0.04
TYC-3	煤,P ₁	宁夏太阳城矿	bdl	bdl	0.025	bdl	0.012
3271Q	煤,C ₂	宁夏石嘴山1矿	0.033	bdl	0.114	bdl	0.048
WL-8-Q	煤,C ₂	宁夏石炭井乌兰矿	bdl	bdl	0.042	bdl	0.013
ST2-8Q	煤,C ₂	宁夏石炭井2矿	bdl	bdl	0.021	bdl	bdl
ST2-5Q	煤,P ₁	宁夏石炭井2矿	bdl	0.003	0.145	bdl	0.03
ST1-13Q1	煤,C ₂	宁夏石炭井1矿	0.046	0.009	0.183	0.008	0.07
ST2-4Q	煤,P ₁	宁夏石炭井2矿	0.037	0.009	0.208	bdl	0.042
ST1-10Q	煤,C ₂	宁夏石炭井1矿	bdl	0.011	0.037	bdl	0.004
ST1-13-T	顶板,C ₂	宁夏石炭井1矿	bdl	0.047	1.052	0.05	0.09
ST1-13-P	黄铁矿结核状,C ₂	宁夏石炭井1矿	bdl	bdl	0.003	bdl	bdl
ZJ-9 ^①	煤,P ₂	贵州织金	0.052	0.03	4.237	0.064	0.824
ZJ-26	煤,P ₂	贵州织金	bdl	bdl	0.24	0.006	0.11
ZJ-30 ^①	煤,P ₂	贵州织金	bdl	bdl	2.078	0.006	2.427
FF-4 ^①	煤,C ₂	河北峰峰万年矿4煤	bdl	0.009	2.512	0.008	0.77
FF-6	煤,C ₂	河北峰峰东苑城矿	bdl	bdl	0.086	bdl	bdl
FF-2	煤,P ₁	河北峰峰新3矿	bdl	bdl	0.098	bdl	0.004
ZGR6-1	煤,C ₂	内蒙古准格尔	0.009	0.31	0.192	bdl	0.076
ZGR6-2	煤,C ₂	内蒙古准格尔	bdl	0.004	0.222	bdl	0.002
ZGR6-3	煤,C ₂	内蒙古准格尔	bdl	bdl	0.183	bdl	0.006
ZGR6-4-1	煤,C ₂	内蒙古准格尔	bdl	bdl	0.131	bdl	0.005
ZGR6-5	煤,C ₂	内蒙古准格尔	bdl	0.004	0.565	bdl	0.211
ZGR6-6	煤,C ₂	内蒙古准格尔	0.004	bdl	0.509	bdl	0.083
ZM06 ^①	煤,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	1.32	nd	0.03
ZM05	碳质泥岩,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	0.06	nd	0.01
ZM04	煤,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	0.54	nd	<0.01
ZM031 ^①	煤,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	1.35	nd	0.02
ZM02 ^①	煤,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	1.24	nd	0.02
QG07 ^①	煤,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	5.18	nd	0.42
QG052	煤,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	0.12	nd	<0.01
QG04 ^①	煤,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	1.24	nd	0.04
QG031 ^①	煤,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	1.93	nd	0.37
QG02 ^①	碳质泥岩,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	2.71	nd	0.07
QG01	煤,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	0.51	nd	0.02
QL01	煤,P ₂	贵州普安楼下	nd	nd	0.08	nd	0.04
XD01	煤,P ₂	贵州兴仁大丫口	nd	nd	0.28	dd	0.01
QC03	煤,P ₂	贵州六枝郎岱	nd	nd	0.06	0.005	0.073
QZ01	煤,P ₂	贵州晴隆中营	nd	nd	0.02	0.008	0.0025
XT01	煤,P ₂	贵州贞丰龙头山	nd	nd	0.03	<0.3 ng/g	<0.03ng/g
QZ011	热液黄铁矿,P ₂	贵州晴隆中营	nd	nd	0.12	<0.3 ng/g	0.035
XD011	热液黄铁矿,P ₂	贵州兴仁大丫口	nd	nd	0.06	nd	<0.01
PN28-3-13	热液黄铁矿,P ₂	贵州盘县泥堡	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
PN28-3-11	热液黄铁矿,P ₂	贵州盘县泥堡	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
PN28-3-12	黄铁矿结核,P ₂	贵州盘县泥堡	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
PN28-2-12	黄铁矿结核,P ₂	贵州盘县泥堡	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
PL28-3-3	块状黄铁矿,P ₂	贵州普安楼下	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
QL07	黄铁矿,P ₂	贵州晴隆	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
QG061	黄铁矿,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	0.1	nd	<0.01
ZM22	黄铁矿,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	0.08	nd	<0.01
ZM051 ^①	热液方解石脉,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	0.39	nd	63.2
XD10	热液方解石脉,P ₂	贵州兴仁大丫口	nd	nd	0.53	nd	0.22
PN28-3-2	热液方解石脉,P ₂	贵州盘县泥堡	nd	nd	<0.01	nd	<0.01
ZM03 ^①	泥岩夹矸,P ₂	贵州贞丰木桑	nd	nd	0.08	nd	1.8
QG06	泥岩夹矸,P ₂	贵州晴隆高岭	nd	nd	0.32	nd	0.02

注:① 煤样受到了低温热液、同沉积火山灰作用或岩浆热液作用的影响,铂族元素为异常值; bdl—低于检测极限;nd—没有检测。

1999b)。贵州晴隆高岭煤层中(QG07),Pd 含量为 5.18 $\mu\text{g/g}$,Pt 为 0.42 $\mu\text{g/g}$,而且相对富集在半暗煤分层中,这种半暗煤为暗煤与亮煤相间分布,条带结构发育,为后期低温硅质热液侵入提供了条件。

表 3 煤中铂族元素的背景值($\mu\text{g/g}$)

Table 3 The background values of PEGs in normal coals($\mu\text{g/g}$)

项目	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt
最小值—最大值	0~ 0.046	0~ 0.031	0.02~ 0.565	0~ 0.076	0~ 0.211
背景值	0.005	0.014	0.181	0.001	0.037

注:背景值的计算方法:小于检测极限的按照检测极限值/2,即 0.0005 $\mu\text{g/g}$ 计算。

显微煤岩定量统计结果显示,以上煤层中石英占有很大的比例,并且主要以脉状为主,如样品 QG07 中石英含量为 4.2%,样品 ZM031 为 12.5%,样品 ZM06 为 9.0%,样品 ZJ-30 为 9.4%,都反映了低温热液侵入的特点。

方解石脉也可造成煤中铂族元素含量的增高。贞丰木桑、兴仁大丫口晚二叠世煤中热液方解石脉发育,包裹体测温表明方解石脉形成的温度为 145~172 $^{\circ}\text{C}$ 。其中贞丰木桑煤的上部分层(ZM051)中方解石的含量可达 41.3%,Pd 含量达 0.39 $\mu\text{g/g}$,Pt 含量达 63.2 $\mu\text{g/g}$,Pt 的含量明显高于 Pd 含量;而且其他一些微量元素也相对富集,如 As 为 67.3 $\mu\text{g/g}$,Zn 为 282.5 $\mu\text{g/g}$ 。兴仁大丫口煤中热液方解石脉(XD10)的 Pd 含量为 0.53 $\mu\text{g/g}$,Pt 含量为 0.22 $\mu\text{g/g}$ 。

已有的研究成果表明,在热液体系中,Pt 相对于 Pd 更为活跃(Keays,1982;Rowell et al,1986;Li Shengrong et al.,1994),但在受热液影响的煤中铂族元素比较复杂,Pt 的含量没有明显高于 Pd,相反,多数受低温热液影响的煤层中 Pd>Pt。

2.2.2 岩浆热液作用

峰峰矿区的中深成岩浆活动发育,是煤的区域岩浆热变质的典型实例(杨起,1996)。该矿区煤级的带状分布与燕山期的闪长岩、闪长玢岩等中性岩浆热液活动有关。峰峰矿区万年矿 4 煤层是高阶无烟煤($R_{o,\text{ran}}=5.61\%$),中深成岩浆热液作用造成煤中铂族元素 Pd(2.512 $\mu\text{g/g}$),Pt(0.77 $\mu\text{g/g}$)含量较高,铂族元素在该煤中富集次序为: Pd>Pt>Rh>Ir>Ru。峰峰矿区新 3 矿的 2 煤层(FF-2)是受到岩浆热液影响不明显的中等煤化程度的肥煤($R_{o,\text{ran}}=0.93\%$),其铂族元素含量都很低。由于 Pd 较 Pt 更具亲硫性,因此在受岩浆热液影响的煤层中一般 Pd

>Pt。

贵州晴隆中营煤层中(QZ01),Ir 含量为 0.008 $\mu\text{g/g}$ 。中营向斜存在浅成的燕山期基性辉绿岩体,该区煤受岩浆热液变质作用明显(韩德馨等,1980)。虽然中营热液黄铁矿脉中的其他微量元素含量较高,如 As=255 $\mu\text{g/g}$,Se=242 $\mu\text{g/g}$,Mo=65.8 $\mu\text{g/g}$,F=301 $\mu\text{g/g}$,但浅成基性辉绿岩体没有造成煤中铂族元素的明显异常。

2.2.3 同沉积火山灰作用

在织金矿区 9 煤层(ZJ-9)中,发现了同沉积基性火山灰侵入到泥炭沼泽后形成的沉积(代世峰,2002)。煤层中异常高含量的 Fe(4.24%)、Cu(369.90 $\mu\text{g/g}$)、Zn(33.97 $\mu\text{g/g}$)、Zr(841.8 $\mu\text{g/g}$)与基性火山灰有关。煤层中高含量的 Pd(4.237 $\mu\text{g/g}$)、Pt(0.824 $\mu\text{g/g}$)亦可能来源于同沉积的火山灰,铂族元素的分布规律为: Pd>>Pt>Ir>Ru>Rh。

根据对 Pt、Pd 平均含量的统计,贵州西部上二叠统分别为 8.65×10^{-9} 和 4.55×10^{-9} ,下二叠统分别为 1.12×10^{-9} 和 0.66×10^{-9} ,中三叠统分别为 1.23×10^{-9} 和 0.85×10^{-9} ,下三叠统分别为 2.22×10^{-9} 和 1.38×10^{-9} 。由此表明,Pt、Pd 主要富集在上二叠统中,赵传冬(2000)把此归因于上二叠统的峨眉山玄武岩。不仅是煤系样品有此特征,Cheng 等(1999)报道了川-滇-黔-桂 Pt、Pd 的地球化学省或巨省,指出中国泛滥平原沉积物 Pt、Pd 背景值为 0.46×10^{-9} 和 0.40×10^{-9} ,而贵州西部水系沉积物的 Pt、Pd 背景值是中国泛滥平原沉积物 Pt、Pd 背景值的 5.34 倍和 4 倍,亦主要归因于上二叠统的峨眉山玄武岩。

2.2.4 陆源碎屑作用

对具有正常铂族元素背景值的煤而言(即煤中矿物质主要由陆源碎屑供给),其铂族元素含量都较低(表 3),分布具有 Pd>Pt>Rh>Ru>Ir 的特点。Finkelman 等(1981)认为煤中所发现的低丰度的铂金属,明显与大量有机质和硫化物无关,它通常反映了硅质物源区域这些元素的低丰度。

2.2.5 海水的供给

据统计,海洋沉积物中 Pt= $0.7 \times 10^{-9} \sim 2.19 \times 10^{-8}$ (Hodge,1986),深海沉积物中 Pd= 4×10^{-9} (Crocket,1970),现代海洋沉积物中 Ir= $0.2 \times 10^{-9} \sim 1.2 \times 10^{-9}$ (Hodge,1986)。研究区铂族元素的异常值远远高于一般海洋沉积物中的有关数值,因此这些异常富集绝非正常海水参与的结果,而与热液、火山灰或岩浆活动有关。

表4 所有分析煤样中Pd、Pt与灰分以及无机组成部分的相关系数

Table 4 Correlated index of Pd, Pt, ash, and ash components in all the analyzed coal samples

成分	A _d	Pd	Pt	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
A _d	1	0.662	0.581	0.329	0.799	-0.213	0.017	0.744	0.359	-0.143	0.541	-0.034	-0.339
Pd	0.662	1	0.864	0.232	0.797	-0.238	0.481	0.403	0.042	0.456	0.209	0.044	-0.122
Pt	0.581	0.864	1	0.173	0.022	-0.033	0.668	-0.059	-0.121	0.722	0.176	0.087	0.172

注:A_d为干燥基灰分,单位为%; Pd,Pt单位为μg/g;氧化物单位为%。

煤中的同沉积黄铁矿(ST1-13-P、PN28-3-12、PN28-2-12、PL28-3-3、QL07、QG061、ZM22),特别是结核状黄铁矿中铂族元素含量都很低,与海洋一般沉积物接近。这些煤层中黄铁矿的同位素值为-7.1‰~-11.0‰,说明煤层在其形成过程中,都受到海水入侵的影响(Lyons et al., 1989),因此其铂族元素的来源可能与海水的参与有关。Chou (1997)认为结核状黄铁矿是泥炭的同沉积阶段或成岩作用早期海水入侵沼泽的反映。

2.3 煤中铂族元素的赋存状态浅议

煤中铂族元素赋存状态目前还不清楚,由于研究资料较少,Finkelman(1995)在讨论煤中25种微量元素赋存状态时,未涉及到铂族元素。Chyi(1982)认为Pt在搬运中可与有机酸组合,在煤中也可以胶体状无机化合物存在,但也暗示明显亲近有机质。Bouška等(2000)认为,当煤中有Rb、Ir云母、长石和粘土矿物(伊利石)时,铂族元素可呈自然合金。通过对本次所有煤样中Pd、Pt与煤灰分以及灰分各个无机组成部分的相关性分析(表4),Pd、Pt与灰分的相关性较好,认为煤中铂族元素主要以无机状态存在。

3 结论

(1) 煤中铂族元素的分配具有典型的Pd-Pt模式。具有正常背景值的煤中,铂族元素含量一般比较低,与硅质陆源碎屑有关。其背景值Ru=0.005 μg/g, Rh=0.014 μg/g, Pd=0.181 μg/g, Ir=0.001 μg/g, Pt=0.037 μg/g。

(2) 低温热液作用、同沉积基性火山灰作用、中深成中性岩浆热液作用可造成煤中铂族元素的异常,陆源碎屑供给和海水的影响不会造成铂族元素的含量的增高。煤中铂族元素主要以无机状态存在。

参 考 文 献

代世峰. 2002. 煤中伴生元素的地质地球化学习性与富集模式[博士学位论文]. 北京:中国矿业大学(北京校区),75~83.
韩德馨,杨起. 1980. 中国煤田地质学(下册). 北京:煤炭工业出版社,389~407.

黎彤. 1976. 化学元素的地球丰度. 地球化学, (3):167~173.
刘英俊,曹励明. 1988. 元素地球化学导论. 北京:地质出版社,161~175.
涂光炽. 1998. 低温地球化学. 北京:科学出版社,123~189.
谢烈文,侯泉林,阎欣,王秀丽, Kolesnikov E M. 2001. 电离耦合等离子体质谱分析通古斯大爆炸地区沉积物中超痕量铂族元素. 岩矿测试, 20(2):88~90.
杨起. 1996. 中国煤变质作用. 北京:煤炭工业出版社,44~54.
张军营,任德贻,许德伟,刘建荣,董兵. 1999a. 黔西南煤层主要伴生矿物中汞的分布特征. 地质论评, 45(5):539~542.
张军营. 1999b. 煤中潜在毒害微量元素富集规律及其污染性抑制研究[博士学位论文]. 北京:中国矿业大学(北京校区),25~77.
赵传冬. 2000. 贵州西部铂、钨背景值及对找寻铂、钨的启示. 贵金属地质, 9(4):220~222.

References

Bouška V, Pešek J, Sykorova I. 2000. Probable modes of occurrence of chemical elements in coal. Acta Montana, Ser. B. Fuel, Carbon, Mineral Process, Praha, 10 (117):81.
Cheng Hangxin, Xie Xuejin, Yan Guangsheng. 1999. Platinum and palladium abundances in floodplain sediments and their geochemical provinces. Chinese Journal of Geochemistry, 18 (1):18~24.
Chou Chenlin. 1997. Geologic factors affecting the abundance, distribution, and speciation of sulfur in coals. In: Yang Q, ed. Proceedings of the 30th International Geological Congress, Vol. 18, Part B, Geology of Fossil Fuels-Coal. VSP, Utrecht, The Netherlands, 47~57.
Chyi L L. 1982. The distribution of gold and platinum in bituminous Coal. Economic Geology, 77: 1592~1597.
Crocket J H. 1970. Neutron activation analysis for noble metals in geochemistry. In: Brunfelt A O, Steines E, ed. Advanced Study Institute-activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry. Universities Forlaget. Oslo., 339~351.
Dai Shifeng. 2002. Geological-geochemical behaviors and enrichment models of associated elements in coal. Ph. D. Thesis. China University of Mining and Technology, 75~83 (in Chinese with English abstract).
Dai Shifeng, Ren Deyi, Tang Yuegang, Shao Longyi, Hao Liming. 2002. Influences of low-temperature hydrothermal fluids on the re-distributions and occurrences of associated elements in coal—A case study from the Late Permian coals in the Zhijin coalfield, Guizhou Province, southern China. Acta Geologica Sinica (English edition), 76(4):437~445.
Finkelman R B. 1995. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements of coal. In: Swaine D J, Goodarzi F, ed. Environmental Aspects of Trace Elements of Coal. Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 24~50.

- Finkelman R B, Aruscavage P J. 1981. Concentration of some platinum-group metals in Coal. *International Journal of Coal Geology*, (1): 95~99.
- Han Dexin, Yang Qi. 1980. *Coal Geology of China*, Vol. 2. Beijing: Publishing House of China Coal Industry, 389 ~ 407 (in Chinese).
- Hodge V. 1986. Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments and organisms. *Analytical Chemistry*, 58: 616~620.
- Keays R R. 1982. Iridium and palladium as discriminants of volcanic-exhalative, hydrothermal and magmatic nickel sulfide mineralization. *Economic Geology*, 77(6): 1535~1547.
- Li Shengrong, Gao Zhenmin. 1994. Some typical partition and distribution patterns of platinum-group elements. *Mineralogical Magazine*, 58A: 825~826.
- Li Tong. 1976. Abundance of chemistry element. *Geochemistry*, (3): 167~173 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming. 1988. Guidelines of the Element Geochemistry. Beijing: Publishing House of Geology, 161 ~ 175 (in Chinese).
- Lyongs P C, Whelan J, Dulong F T. 1989. Marine origin of pyritic sulfur in the lower Bakerstown coal bed, Castleman coal field, Maryland (U. S. A.). *International Journal of Coal Geology*, 12:329~348.
- Rowell W F, Edgar A D. 1986. Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, Northeastern Ontario. *Economic Geology*, 81(5): 1272~1277.
- Swaine D J. 1990. Trace Element in Coal. London: Butterworths.
- Tu Guangchi. 1998. Low-temperature Geochemistry. Beijing: Publishing House of Sciences, 123~189 (in Chinese).
- Xie Liewen, Hou Quanlin, Yan Xin, Wang Xiuli, Kolesnikov E M. 2001. Determination of ultra-trace PGEs in the sediments near the Tunguska Explosion site by ICP-MS. *Rock and Mineral Analysis*, 20 (2): 88~90 (in Chinese with English abstract).
- Yang Qi. 1996. The Coal Metamorphism in China. Beijing: Publishing House of China Coal Industry, 44~54 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Junying, Ren Deyi, Xu Dewei, Liu Jianrong, Dong Bing. 1999a. The distribution of mercury in major associated minerals from coal beds in southwestern Guizhou. *Geological Review*, 45 (5):539~542 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Junying. 1999b. Enrichment mechanism and pollution restraining of potentially hazardous trace elements in coal. Ph. D. Thesis. Beijing: China University of Mining and Technology, 25 ~77 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Chuandong. 2000. Background of Pt and Pd in western Guizhou Province and their enlightenment for exploring Pt and Pd ore deposits. *Journal of Precious Metallic Geology*, 9 (4): 220~222 (in Chinese with English abstract).
- Варшал Г М, Велюханова Т К, Чхетия Д Н, и др. 2000. Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных. Литология и полезные ископаемые, (6):605~612.

Occurrence and Origin of Platinum Group Elements in Coals in West Guizhou Province and North China

DAI Shifeng^{1,2)}, REN Deyi^{1,2)}, ZHANG Junying³⁾, LI Shengsheng¹⁾, ZHANG Xia¹⁾

1) China University of Mining and Technology, Beijing, 100083

2) The Key Laboratory of Coal Resources, Ministry of Education, Beijing, 100083

3) National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074

Abstract

The platinum group elements (PGEs) in 54 samples from the Late Paleozoic coal-bearing measures in west Guizhou Province and North China were studied using the inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The analytical results reveal that there are five sources of PGEs in coals: magmatic hydrothermal activation, low-temperature hydrothermal fluid, synsedimentary volcanic ash, erogenous supply, and seawater. The former three sources can lead to enrichment of PGEs in coals. The low contents of PGEs mainly originate from terrigenous supply. The background values of Ru, Rh, Pd, Ir and Pt are 0.005 $\mu\text{g/g}$, 0.014 $\mu\text{g/g}$, 0.181 $\mu\text{g/g}$, 0.001 $\mu\text{g/g}$ and 0.037 $\mu\text{g/g}$, respectively. The distribution of PGEs in coals is characterized by Pd-Pt pattern, and the content of Pd is higher than that of Pt, and far higher than those of Ru, Rh and Ir. The Pd content is about 18 times as high as that in the earth crust. The positive relationship between Pd, Pt and ash shows that the PGEs are of affinity to minerals.

Key words: coal; platinum group element; anomaly value; background value; western Guizhou; North China